THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel BADER
MAITRE-ASSISTANT

DISPOSITIF POUR LA MESURE DIFFÉRENTIELLE DES VITESSES DE PROPAGATION D'ULTRASONS DANS LES LIQUIDES

APPLICATIONS A DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES ET DE POLYMÈRES

Soutenue le Juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	J. BYE	Président
	R. CERF	Examinateur
	R. ARMBRUSTER	Examinateur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0016

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel BADER

MAITRE-ASSISTANT

DISPOSITIF POUR LA MESURE DIFFÉRENTIELLE DES VITESSES DE PROPAGATION D'ULTRASONS DANS LES LIQUIDES

APPLICATIONS A DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES ET DE POLYMÈRES

Soutenue le Juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	J. BYE	Président
	R. CERF	Examinateur
	R. ARMBRUSTER	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université Louis Pasteur
Strasbourg

Edition Janvier 1972

Président : Professeur C.OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A.CHAUMONT
Professeur G.LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G.KIEHL.

PROFESSEURS,MAITRES DE CONFERENCES,DIRECTEURS et MAITRES DE RECHERCHE des U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ès-SCIENCES.

Doyens honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, J.H.VIVIEN, G.MILLOT.

Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H. CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch. EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, H.J.MARESQUELLE, L.NEEL, Ch.SADRON, F.TERROINE, H. VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences honoraire : R.WEIL.

Professeurs :

H.FORESTIER	T	Chimie générale
J.ROTHE	T	Physique du globe
P.LACROUTE	T	Astronomie
J.H.VIVIEN	T	Zool.& Embryol.exp.
A.MAILLARD	T	Physicoch. du Pétrole
S.GORODETZKY	T	Phys. gén. & Phys. nucl.
L.SACKMANN	T	Mécanique des fluides
J.BYE	T	Chimie Physique
Mle M.PEREY	T	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	T	Minéral. & Pétrogr.
P.JOLY	T	Biologie générale
H.BENOIT	T	Physicoch. macromol.
P.CUER	T	Phys.gén.&Phys.Corpusc.
G.MILLOT	T	Géol. & Paléontologie
R.LECOLAZET	TTP	Physique du globe
H.SAUCIER	TTP	Minéralogie
R.ROHMER	T	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	TTP	Botanique
F.STUTINSKY	T	Physiologie générale
B.WURTZ	TTP	Chimie biologique
J.BRENET	T	Electrochimie
J.P.EBEL	T	Chimie biologique
G.OURISSON	TTP	Chimie
A.COCHE	TTP	Physique nucléaire
R.CERF	T	Physique générale
J.FRENKEL	TTP	Mathématiques
A.DELUZARCHE	TTP	Chimie
R.ARMBRUSTER	TTP	Physique
A.ROCHE	TTP	Physique du globe

L.HIRTH	T	Microbiologie
A.FUCHS	T	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	TTP	Physique
P.MIALHE	TTP	Physiologie animale
J.PARROD	TTP	Chimie
Mme D.MAGNAC	TTP	Physique
M.DAUNE	PSC	Physique
J.P.ADLOFF	TTP	Chimie nucléaire
D.BERNARD	TTP	Méth.math.de la Phys.
E.DANIEL	T	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T	Physique
G.REEB	T	Topologie
J.WUCHER	TTP	Physique
Mme M.BRINI	TTP	Chimie
H.DURANTON	TTP	Botanique
R.WEISS	TTP	Chimie
P.FEDERLIN	TTP	Chimie
J.P.SCHWING	TTP	Chimie
M.SIESKIND	PSC	Physique
G.MONSONEGO	T	Physique théorique
C.WIPPLER	T	Physicoch. des Hts Pol.Ind.
G.WEILL	TTP	Physique
A.CLAUSS	PSC	Chimie
E.FOLLENIUS	PSC	Zoologie
J.LUCAS	TTP	Géologie
J.J.THIEBOLD	PSC	Biologie animale
G.GLAESER	T	Mathématiques
J.H.WEIL	TTP	Chimie Biologique
X.FERNIQUE	PSC	Mathématiques
F.GAUTIER	PSC	Physique
V.AVANISSIAN	T	Analyse supérieure
F.LACROUTE	T	Biologie végétale
J.P.EBERHART	PSC	Minéralogie
J.M.LEHN	TTP	Chimie
Cl.ROBERT	PSC	Physique
F.BECKER	PSC	Physique mathématique
M.KAROUBI	TTP	Mathématique
Fr.SCHALLER	TTP	Biologie générale
Fr. GAULT	T	Chimie organique
M.GOUNOT	PSC	Botanique
J.DEHAND	PSC	Chimie minérale
C.GODBILLON	PSC	Mathématiques
J.ROUX	PSC	Botanique
R.VOLTZ	PSC	Physique théorique
A.MICHARD	PSC	Géologie
Y.BOULANGER	PSC	Chimie biologique
J.P.BRETAGNOLLE	PSC	Mathématiques
J.J.RIEHL	PSC	Chimie

Professeurs associés :

A.BANDERET (E.A.H.P.)-D.GOLDSMITH (Chimie)-H.HAKEN (Phys.)-L.LEITE-LOPEZ (Phys.)-M.HERRERA (Math.) - M.VAN-REGENMORTEL (Bot.).

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement :

M.GROSMANN	Physique
M.DAIRE	Chim.Phys.Ind.& Sc.ds Matér.
G.DUNOYER DE SEGONZAC	Géologie
J.MARTINET	Mathématiques
J.P.JOUANOLOU	Mathématiques
Ph.ROPARTZ	Psycho-Physiologie
Ph.RICHARD	Physiologie animale
G.SOLLADIE	Chimie organique
P.BENVENISTE	Physiologie végétale
Mme C.SCHOELLER	Mathématiques
J.BERSTEL	Informatique
J.FARAUT	Mathématiques
J.P.RAMIS	Mathématiques gén.

Maître de Conférences adjoint: Géologie
Mme J.SITTLER

Maître de Conférences Associé: Biochimie
P.FELLNER

Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction au C.U.H.R.:

P.TAGLANG	T	Physique
J.P.DONNET	TTP	Chimie physique
R.WEY	TTP	Chimie
H.DANAN	PSC	Physique
G.SUTTER	PSC	Physique Electronique
J.STREITH	PSC	Chimie
Mme Chr.WINTER	M.de Cf.	Physique
J.FAURE	M.de Cf.	Chimie Physique
Fr.SCHMITT	M.de Cf.	Physique
G.SCHIFFMANN	M.de Cf.	Mathématiques

Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction dans les I.U.T.

Strasbourg

Ch.TANIELLIAN	M.de Cf.	Chimie
M.GROSS	M.de Cf.	Chimie

Mulhouse

G.PERNY	T	Physique appliquée
R.MANQUENOUILLE	M.de Cf.	Math. appliquée
G.METZGER	M.de Cf.	Electronique
B.LAVILLE StMARTIN	M.de Cf.	Physique appliquée
R.STEIN	M.de Cf.	Phys.électron.

Directeurs et Maîtres de recherche :

P.DEJOURS	DR	Physiol.respiratoire
A.KOVACS	DR	Physicochim.macromol.
J.MARCHAL	DR	Physicochim.macromol.
A.MEYER	DR	Physique
J.MEYER	DR	Botanique
S.NIKITINE	DR	Physique

N.PERAKIS	DR	Physique
P.REMPP	DR	Physicochim.macromol.
R.WEIL	DR	Minéralogie
F.BECK	MR	Physique nucléaire
J.F.BIELLMANN	MR	Chimie
M.BONHOMME	MR	Géologie
P.BOUVEROT	MR	Physiol.respiratoire
H.BRAUN	MR	Physique corpuscul.
Mle M.CHAMPAGNE	MR	Biophysique
A.CORET	MR	Physique
M.CROISSIAUX	MR	Physique nucléaire
Mle J.DOUBINGER	MR	Géologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique
J.P. VON ELLER	MR	Géologie
A.FRIDMANN	MR	Phys.Corpusculaire
E.HEINTZ	MR	Psycho-physiologie
J.B.GRUN	MR	Physique
G.KAUFFMANN	MR	Chimie
A.KNIPPER	MR	Physique
A.LIORET	MR	Physique nucléaire
Mme C.MIALHE	MR	Physiologie
Th.MULLER	MR	Physique
G.MUNSCHY	MR	Physique
R.PFIRSCH	MR	Botanique
A.PORTE	MR	Physiologie
J.POUYET	MR	Biophysique
J.RINGEISSEN	MR	Physique
F.SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucl.
F.SCHUE	MR	Chimie
P.SIFFERT	MR	Phys.rayon.& Electron.nucl.
V.SINN	MR	Physicoch. macromol.
Cl.SITTLER	MR	Géologie
A.SKOULIOS	MR	Physicoch. macromol.
M.SUFFERT	MR	Basses énérgies
Mme A.TABOURET-KELLER	MR	Psychol.sociale
R.VAROQUI	MR	Physicoch. macromol.
A.VEILLARD	MR	Chimie
G.WALTER	MR	Phys.rayon.& Electron.nucl.
J.P.WENIGER	MR	Zoologie
R.WOLFF	MR	Chimie
R.ZANA	MR	Physicoch.macromol.
S.CANDAU	MR	Mécanique.

Wu d'r Zün am niderschte isch,

Do springe alli drever.

à ma fille Barbara

à mes parents

à Daniel ROGEZ

en guise d'encouragement

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Acoustique Moléculaire de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, sous la direction de M. le Professeur R. CERF.

Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour ses encouragements et ses conseils.

Je remercie toutes les personnes, qui d'une manière ou d'une autre m'ont aidé dans mon travail, en particulier M. J. KLEIN pour la réalisation de la partie mécanique du dispositif expérimental, MM. R. PY, P. ROULLIN et R. BERNET pour les dessins, les photographies et les tirages.

Je remercie également Mme J. HACCOUN pour la rapidité et la patience dont elle a fait preuve pour la dactylographie de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

1) Généralités. 1

2) Equations générales. Notations. 3

3) Mesures de l'absorption et de la vitesse de propagation des ultrasons dans les liquides 6

4) Rappels de résultats antérieurs concernant la vitesse de propagation des ultrasons dans les liquides. 9

a) Mesures absolues. 9

b) Mesures de dispersion. 10

c) Mesures de faibles différences de vitesse de propagation du son. 12

I. DISPOSITIF POUR LA MESURE DIFFERENTIELLE DES VITESSES DE PROPAGATION DES ULTRASONS DANS LES LIQUIDES. 14

A. Principe général. 14

B. Description du dispositif expérimental. 16

1. Première méthode. 16

a) Principe de mesure. 16

b) Dispositif expérimental. 16

- Mécanique. 16

- Electronique. 18

c) Processus de mesure. 20

α) Mesures préliminaires. 20

β) Mesures. 21

d) Remarques. 21

e) Analyse des différentes causes d'erreur 22

- Température. 22

- Erreurs d'origine mécanique 23

f) Mesures-test 24

2. Deuxième méthode. 24

a) Principe de la mesure. 24

b) Dispositif expérimental. 25

- Mécanique. 25

- Electronique. 25

c) Processus de mesure. 26

Remarques. 26

d) Analyse des causes d'erreurs. 27

e) Perfectionnement des méthodes de mesures 27

α) Extension du domaine de fréquence. 28

β) Détection synchrone. 31

f) Mesures test. 34

3. Mesures de très faibles différences de vitesse de propagation des ultrasons. 35

II. SOLUTIONS AQUEUSES D'ELECTROLYTES. 36

A. Relaxations chimiques dans les solutions d'électrolytes. 36

B. Mesures de dispersions. 38

1) Solutions d'ammoniaque, de phosphate de sodium et d'hydrogénophosphate diammonique 38

a) Mesures de ΔV_s. 38

b) Mesures de dispersion. 39

- Solutions d'ammoniaque. 39

- Solutions de phosphate de sodium 40

- Solutions d'hydrogénophosphate diammonique. 41

2) Solutions aqueuses d'acétates. 44

a) Discussion des résultats connus d'absorption. 44

b) Etude de solutions d'acétates par mesure différentielle des vitesses de propagation d'ultrasons. Comparaison avec les résultats d'absorption. 45

α) Acétates monovalents. 45

β) Acétates divalents. 46

- Acétate de zinc 46

- Acétate de cuivre 47

- Acétate de cadmium 48

- Acétate de calcium. 48

c) Conclusion. 49

C. Confrontation de mesures ultrasonores avec les équations limites de la théorie de DEBYE et HUCKEL. 50

1. Rappel de quelques formules. 50

2. Mesures de la variation de la vitesse de propagation des ultrasons en fonction de la concentration dans des solutions d'électrolytes. 54

a) Rappel de résultats d'autres auteurs. 54

b) Résultats de mesures réalisées avec la technique différentielle. 55

3. Exploitation des mesures. 56

a) Comparaison avec les valeurs A_u et B_u obtenues par d'autres auteurs. 56

- Valeurs de A_u. 56

- Valeurs de B_u. 56

b) Comparaison des valeurs de B_u avec des valeurs calculées d'après les équations limites provenant de la théorie de DEBYE et HUCKEL. 56

c) Calcul de ϕ_{As}^{o} (ou de ϕ_{K}^{o} pour NaCl) d'après nos mesures de A_u. Comparaison avec des résultats d'autres auteurs. 57

4. Conclusion. 59

III. SOLUTIONS POLYMERIQUES. 61

A. Polymères vinyliques. 61

1. Rappel des résultats expérimentaux d'absorption. 61

2. Mesures de dispersion 61

3. Comparaison avec des mesures d'absorption 65

a) Mesures réalisées entre 1 et 20 MHz 66

b) Mesures réalisées entre 15 et 100 MHz 71

c) Mesures réalisées en-dessous de 1 MHz 73

B. Polypeptides. 74

1. Mesures de vitesse de propagation d'ultrasons dans une solution de PLGA. 75

a) Dispersion 75

b) Variation de V en fonction du pH 76

2. Comparaison avec les mesures d'absorption et discussion. 76

CONCLUSION ET RESUME 78

BIBLIOGRAPHIE 84

ANNEXE I 91

Matériel electronique employé. Caractéristiques essentielles.

ANNEXE II 96

Relation entre la variation de vitesse de propagation et la variation de temps de transit.

ANNEXE III 98

Erreurs systématiques dues à la diffraction.

ANNEXE IV 100

Etalonnage de lignes à retard.

ANNEXE V 104

Photographies et oscillogrammes.

LISTE DES PRINCIPALES NOTATIONS

α	coefficient d'absorption de l'onde ultrasonore	3
α_o	α mesuré dans le solvant pur	
α_{sp}	absorption spécifique	66
N	fréquence de l'onde	3
N_r	fréquence de relaxation	4
ℓ	distance parcourue par l'onde	3
t	temps de transit de l'onde	3
$\frac{\alpha}{N^2}$	absorption des ultrasons	4
B	valeur de l'absorption aux très hautes fréquences *	4
A	amplitude de la relaxation d'absorption*	4
V	vitesse de propagation des ultrasons	4
V_o	V mesuré aux très basses fréquences*	4
V_∞	V mesuré aux très hautes fréquences*	4
δV	amplitude de la dispersion *	4
V_s	V mesuré dans le solvant	5
N_o	fréquence la plus basse accessible aux mesures	5
V_{N_o}	V mesuré à la fréquence N_o	5
ΔV_s	$V_{N_o} - V_s$	5
ΔV	$V_o - V_s$	5
λ	longueur d'onde (des ultrasons)	
$(\alpha\lambda)_e$	excès d'absorption par longueur d'onde	5

$(\alpha\lambda)_m$	valeur maximale* de $(\alpha\lambda)_e$	5
K	constante d'équilibre chimique	37
k_1; k_{-1}	vitesse de dissociation et d'association	37
C	concentration molaire	
σ	degré de dissociation	37
$\gamma_\pm$; γ_{AB}; γ^*	coefficients d'activité	37 et 38
Δv_o	changement de volume de la réaction IO	38
Ω	$= \sigma(1-\sigma)(2-\sigma)^{-1}$	43
ϕ_v	volume molaire apparent de la solution	50
ϕ_v^o	valeur de ϕ_v extrapolée à concentration nulle	
ϕ_K	compressibilité molaire apparente de la solution	
ϕ_K^o	valeur de ϕ_K extrapolée à concentration nulle	52
α	coefficient d' expansion thermique de la solution	53
β	coefficient de compressibilité de la solution	53
A_x; B_x	ordonnée à l'origine et pente des droites limites intervenant dans la théorie de DEBYE-HUCKEL	51
R	constante des gaz parfaits	
T	température absolue.	

* dans le cas d'un processus de relaxation à un seul temps.

INTRODUCTION

1) Généralités

La cinétique des liquides peut être étudiée par diverses techniques de relaxation, parmi lesquelles les méthodes ultrasonores, fournissent des renseignements sur les processus se produisant en des temps de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} seconde[1].

Lorsqu'il s'agit d'ions en solution aqueuse les changements de volume dus aux réactions de dissociation ou d'hydrolyse sont à l'origine des mécanismes de relaxation observés [2][3].

Pour des solutions polymériques (en général dissoutes dans des solvants organiques) la relaxation est d'origine thermique, c'est-à-dire qu'il y a perturbation de l'équilibre entre les populations de différents états, due à la variation de température produite par le passage de l'onde sinusoïdale.

Ainsi les longues molécules en chaîne, comme les polymères vinyliques, subissent au cours du temps, des changements de configuration interne par rotation de certains éléments de la chaîne sur leur cône de valence; chaque chaînon peut en général occuper plusieurs positions plus ou moins probables, et les changements se font par passage de barrière de potentiel intramolécu-

laire [4].

Jusqu'à ce jour , à notre connaissance, les seules mesures ultrasonores systématiques concernant les solutions citées plus haut ont été réalisées par des techniques d'absorption [3][5].

Les mesures de dispersion (variation de la vitesse de propagation du son avec la fréquence) donnent, en principe, des informations de même nature que celles provenant de l'absorption. Mais la dispersion est en général trop faible (de l'ordre de 40 000 fois plus faible en variation relative que celle de l'absorption) pour être mesurable par des techniques conventionnelles.

Afin de mesurer ces faibles dispersions, nous avons mis au point, au laboratoire, une technique différentielle originale dont la précision est bien meilleure que celle des montages connus (cf.Intr.4).

La reproductibilité à long terme de nos mesures de dispersion est de l'ordre de ∓ 5 mm/s (précision relative de l'ordre de $\mp 3.10^{-6}$). Dans des conditions particulières, pour des mesures réalisées à une seule fréquence, (cf.I.B.3) la précision sur la mesure de très faibles différences de vitesse atteint $\mp 0,2$ mm/s (précision relative de l'ordre de $\mp 2.10^{-7}$). Dans ce dernier cas, la reproductibilité à long terme est également meilleure que celle des montages connus (cf. Intr. 4 c).

L'originalité essentielle de notre dispositif réside dans l'emploi de deux voies ultrasonores, lesquelles permettent d'effectuer de véritables mesures différentielles. Les erreurs dues à la diffraction (cf. annexe III) et aux variations thermiques s'éliminent, à la précision près de nos mesures, par différence. Ainsi l'erreur due à la diffraction des ondes se traduit-elle par une différence de l'ordre de 70 cm/s sur la vitesse mesurée entre 1 et 8 MHz, tandis qu'une variation de température de l'ordre de 0,01°C produit une variation de l'ordre de 3 cm/s de la vitesse.

Le montage électronique de notre dispositif est capable de mesurer le décalage dans le temps de deux signaux acoustiques avec une précision de l'ordre de 10^{-10} secondes (ou mieux) dans la gamme de fréquence allant de 1 à 33 MHz.

2) Equations générales. Notations.

L'amplitude E d'une onde progressive plane sinusoïdale de fréquence N, traversant à la vitesse V un milieu absorbant est égale à :

$$E = E_0 e^{-\alpha l} \cdot e^{j 2\pi N (t - l/V)} \qquad (1)$$

où l est la distance parcourue par l'onde, t le temps, α le coefficient d'absorption du milieu traversé et N la

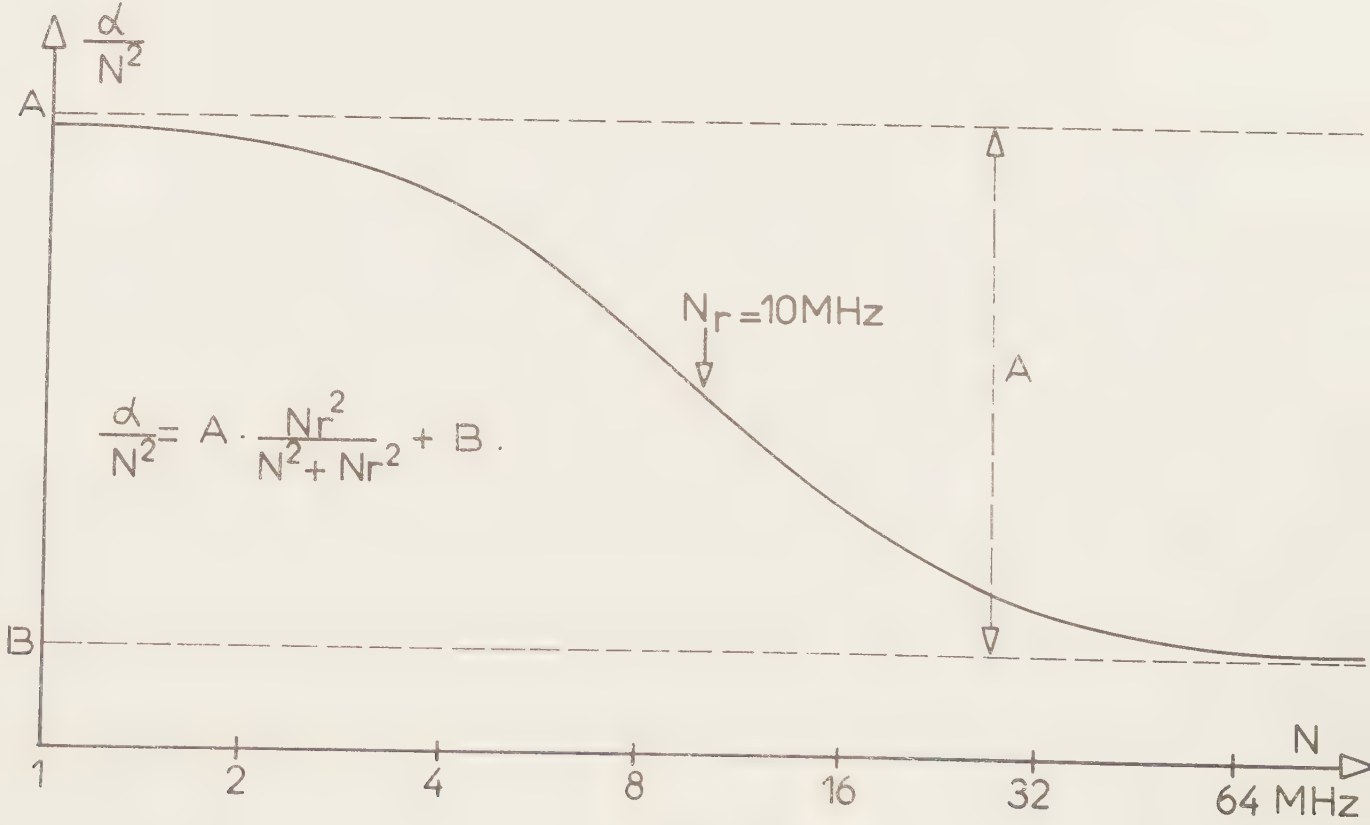

$\frac{\alpha}{N^2}$
A
B
N_r =10MHz
A
$\frac{\alpha}{N^2} = A \cdot \frac{Nr^2}{N^2 + Nr^2} + B$.
N
1
2
4
8
16
32
64 MHz

Fig .1

fréquence.

Lorsque le milieu présente un phénomène de relaxation à un seul temps l'absorption $\frac{\alpha}{N^2}$ varie avec la fréquence suivant l'équation :

$$\frac{\alpha}{N^2} = A \cdot \frac{N_r^2}{N_r^2 + N^2} + B \qquad (2)$$

où A et B sont des constantes et N_r la fréquence de relaxation. Sur la figure (1) on a porté $\frac{\alpha}{N^2}$ en fonction de la fréquence en coordonnées semi-logarithmiques.

Dans un liquide ne présentant pas de relaxation, l'absorption $\frac{\alpha}{N^2}$ ainsi que la vitesse de propagation des ultrasons restent constantes en fonction de la fréquence.

Appelons V_o et V_∞ les vitesses de propagation des ultrasons mesurée aux très basses et aux très hautes fréquences. Dans le cas d'une relaxation unique et lorsque l'amplitude de la dispersion définie par :

$$\delta V = V_\infty - V_o \qquad (3)$$

est négligeable par rapport à V_o, c'est-à-dire lorsque :

$$\delta V \ll V_o \qquad (4)$$

la vitesse de propagation varie avec la fréquence suivant l'équation :

$$V = V_o + \delta V \cdot \frac{N^2}{N_r^2 + N^2} \qquad (5)$$

Sur la figure (2) on a porté V en fonction de la fréquence en coordonnées semi-logarithmiques.

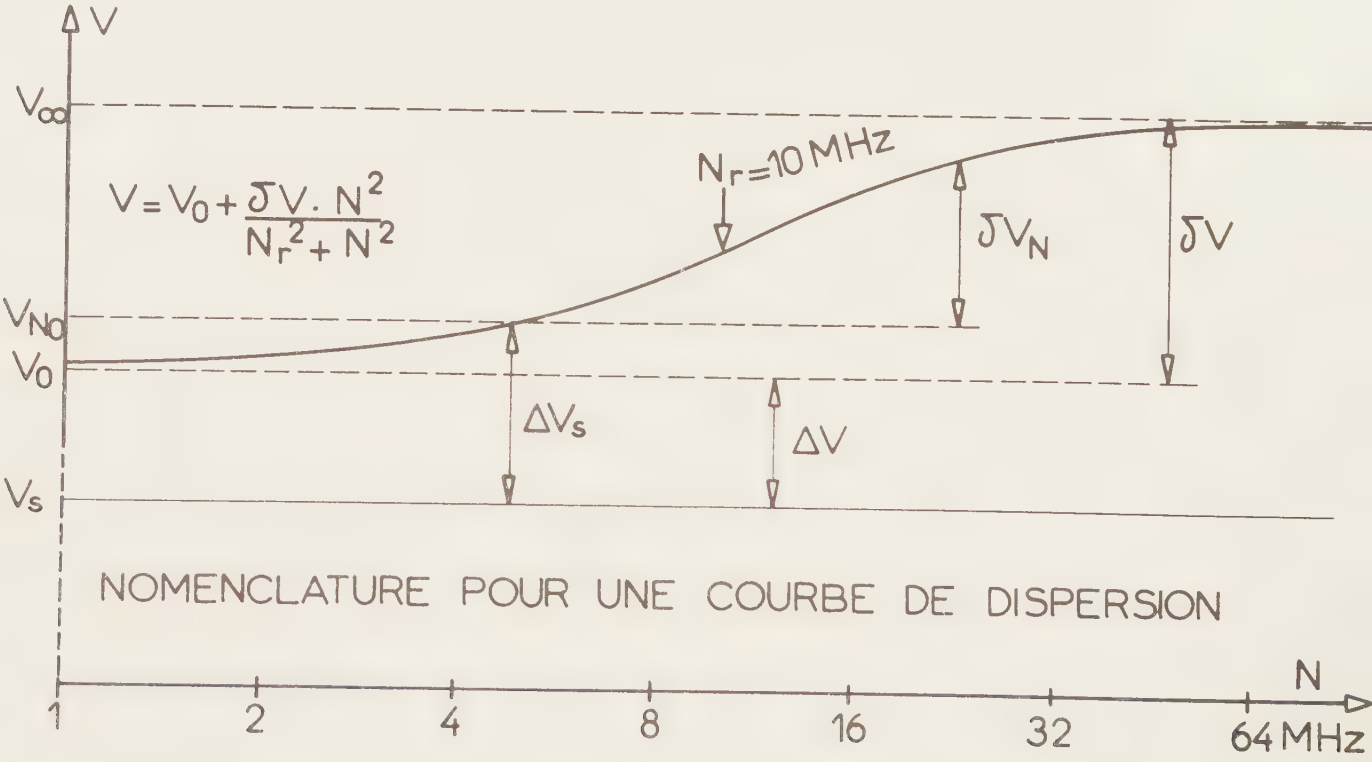

V
V_∞
$V = V_0 + \frac{\delta V \cdot N^2}{N_r^2 + N^2}$
$N_r = 10\,MHz$
δV_N
δV
V_{N0}
V_0
ΔV_s
ΔV
V_s
NOMENCLATURE POUR UNE COURBE DE DISPERSION
N
1
2
4
8
16
32
64 MHz

Fig : 2

N_o est la fréquence la plus basse accessible aux mesures et V_{N_o} est la vitesse de propagation qui correspond à cette fréquence ; V_S est la vitesse mesurée dans le solvant pur. On appelle ΔV_S la différence entre V_{N_o} et V_S, et ΔV la différence entre V_o et V_S. On appelle δV_N l'incrément de vitesse de propagation du son dans la solution en prenant comme référence V_{N_o}.

Dans certains cas il est commode de porter $(\alpha\lambda)_e$ en fonction de la fréquence ; λ est la longueur d'onde et l'indice "e" indique que l'on retranche de la valeur mesurée de $(\alpha\lambda)$ le terme relatif au solvant pur.

Dans ce cas $(\alpha\lambda)_e$ passe par un maximum $(\alpha\lambda)_m$ à la fréquence N_r et lors d'une représentation en coordonnées doublement logarithmiques la courbe comporte deux parties linéaires qui fournissent aisément la fréquence de relaxation (voir fig. 3).

D'après les formules qui précèdent $(\alpha\lambda)_e$ est égal à :

$$(\alpha\lambda)_e = 2(\alpha\lambda)_m \cdot \frac{N_r N}{N_r^2 + N^2} \qquad (6)$$

Lorsque la condition (4) est réalisée on a les relations :

$$2\pi\delta V = V_o^2 N_r A \qquad (7)$$

et

$$(\alpha\lambda)_m = \frac{A V_o N_r}{2} = \frac{\delta V}{V_o}\pi \qquad (8)$$

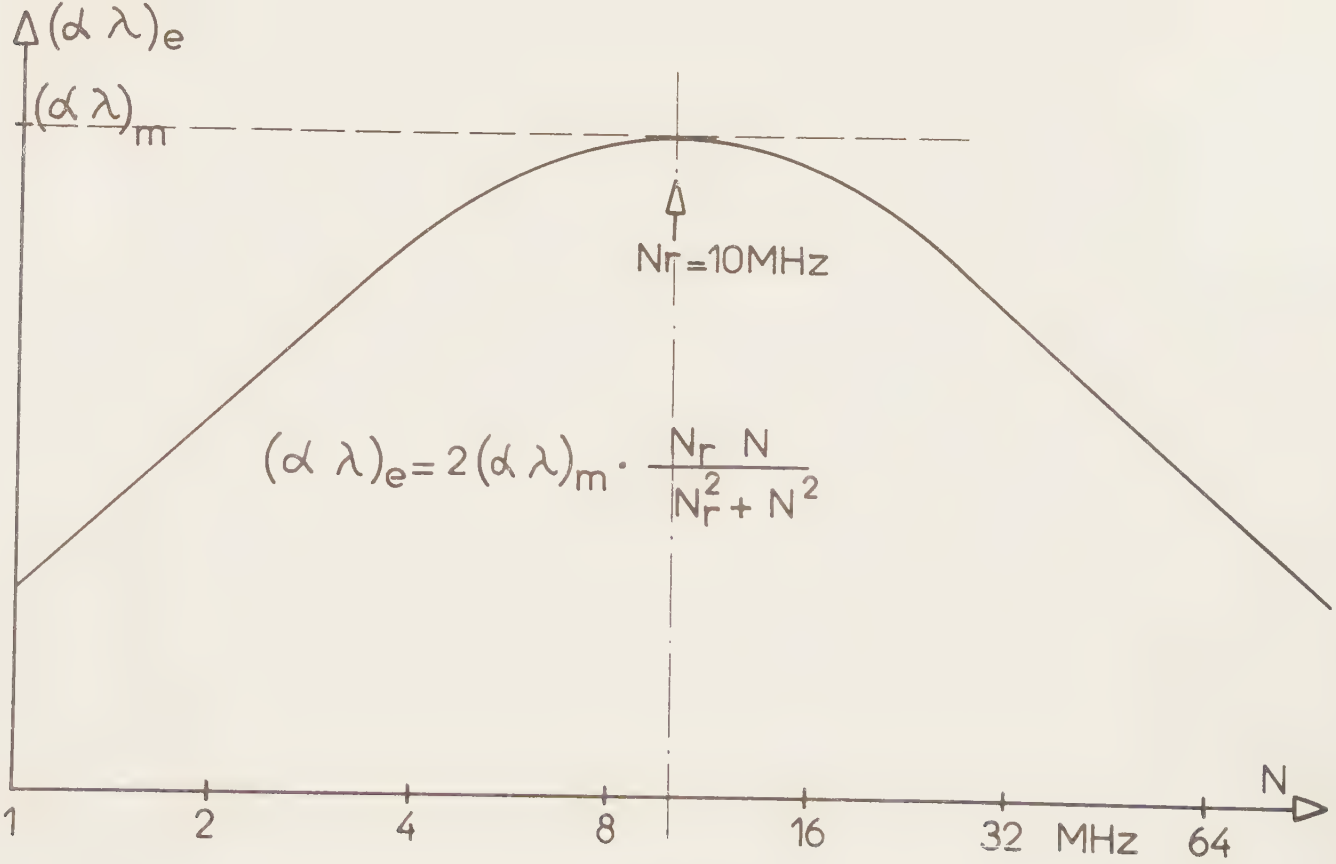

$\Delta(\alpha\lambda)_e$
$(\alpha\lambda)_m$
Nr=10MHz
$(\alpha\lambda)_e = 2(\alpha\lambda)_m \cdot \frac{N_r N}{N_r^2 + N^2}$
N
1
2
4
8
16
32
MHz
64

Fig. 3

3) Mesures de l'absorption et de la vitesse de propagation des ultrasons dans les liquides.

Entre 1 et 20 MHz environ les mesures les plus précises de variations de l'absorption en fonction de la fréquence sont réalisées par des techniques interférométriques [5]. D'autres techniques, en particulier celle d'impulsion, ne sont pas utilisables, avec précision, pour des fréquences aussi basses.

Des mesures relatives (on compare la solution à un liquide de référence) de l'absorption sont réalisées par l'interféromètre à deux transducteurs [6] avec une reproductibilité de l'ordre de 1 à 2% pour des solutions de forte absorption comme le benzène ($\frac{\alpha}{N^2} = 900.10^{-17}$ cm^{-1} s^2). La reproductibilité des mesures est deux à trois fois moins bonne pour un solvant d'absorption moyenne comme le cyclohexane ($\frac{\alpha}{N^2} = 190.10^{-17}$ cm^{-1} s^2). Dans le cas de l'eau, dont l'absorption est environ 30 fois plus faible que celle du benzène, la reproductibilité n'excède pas 5 à 10 % selon la fréquence [7].

Le seul fait d'indiquer que nos mesures, reproductibles à $\mp$5mm/s près sont réalisées avec une précision de l'ordre de $\mp$0,5 % à $\mp$2,5 % pour des variations de vitesse allant de 100 cm/s à 20 cm/s, ne suffit pas pour confronter les mesures de vitesse à celles d'absorption.

La comparaison des deux techniques ne peut être

faite que sur des exemples précis, en employant la formule (7). Cette formule indique que l'amplitude de la dispersion est proportionnelle à celle de l'absorption multipliée par la fréquence de relaxation.

La dispersion est donc plus sensible que l'absorption à des phénomènes de relaxation ayant lieu à fréquence relativement élevée [8] ;cet avantage est illustré par le fait qu'il a été possible de déterminer, par la dispersion, une deuxième relaxation (à 20 MHz), non mesurable en absorption (cf. III B).

D'autre part, d'après ce qui précède, la précision des mesures d'absorption décroît lorsque l'absorption du liquide à mesurer est faible. Dans ce cas les mesures de vitesse sont avantageuses, en particulier dans les solvants aqueux.

Par contre, dans les solvants de forte absorption, les mesures de vitesse ne sont possibles que dans un domaine limité de fréquence. Ainsi, dans des solutions benzéniques, (cf. III A) nos mesures de dispersion s'arrêtent vers 6 MHz alors que celles d'absorption sont encore possibles dans la région de 20 MHz (et à plus haute fréquence avec les techniques d'impulsion).

Le mode opératoire des mesures d'absorption est tel que ces dernières s'échelonnent sur plusieurs heures,sinon une journée ; les différents paramètres mécaniques

ainsi que la composition des solutions peuvent varier et entraîner des erreurs systématiques.

Dans le cas de nos mesures de dispersion, si la préparation des liquides de référence peut demander plusieurs journées, la mesure de la dispersion s'effectue en quelques minutes ; d'autre part notre dispositif mécanique est fixe (les transducteurs sont fixés à demeure sur les cellules) et le liquide à étudier est placé dans une cellule fermée. Les erreurs systématiques citées plus haut ne perturbent donc pas nos mesures de dispersion.

Nos mesures permettent de calculer les paramètres N_r et δV intervenant dans l'équation (5).

Dans l'hypothèse d'une relaxation unique nous employons une méthode des moindres carrés qui fournit les deux paramètres précédents. Dans le domaine limité de 1,5 à 11,5 MHz, dans lequel la plupart de nos mesures ont été effectuées, nous avons évalué la précision de la détermination des deux paramètres précédents de la manière suivante ; partant d'une courbe de relaxation donnée par son équation, nous en avons déduit une série de points s'écartant de la courbe précédente de ∓ 5 mm/s et cela d'une manière aléatoire. Nous avons alors déterminé, par la méthode des moindres carrés, une courbe passant au mieux par les points, et nous avons comparé les

valeurs de δV et de N_r pour cette dernière courbe aux valeurs de la même quantité déduites de l'équation initiale.

Pour une fréquence de relaxation de l'ordre de 5 MHz ces calculs donnent :

- pour δV = 50 cm/s les erreurs relatives sur δV et N_r sont respectivement de $\pm 10\%$ et $\pm 6\%$ environ,
- pour δV = 30 cm/s on obtient $\pm 15\%$ et $\pm 9\%$ respectivement, et
- pour δV = 15 cm/s on obtient $\pm 24\%$ et $\pm 15\%$ environ.

4) Rappels de résultats antérieurs concernant la vitesse de propagation des ultrasons dans les liquides.

a) Mesures absolues

Les seules mesures absolues précises de vitesse de propagation du son dans les liquides ont été réalisées dans l'eau. Les résultats récents, donnés avec une précision relative meilleure que $\mp 3.10^{-4}$ sont reportés dans le tableau 1.

Les résultats les plus précis (b,c et h), donnés d'après leurs auteurs à ∓ 5 cm/s près, ne sont compatibles qu'en admettant une marge d'erreur de ∓ 40 cm/s (cf. figure 4).

La variété des techniques, l'utilisation de trans-

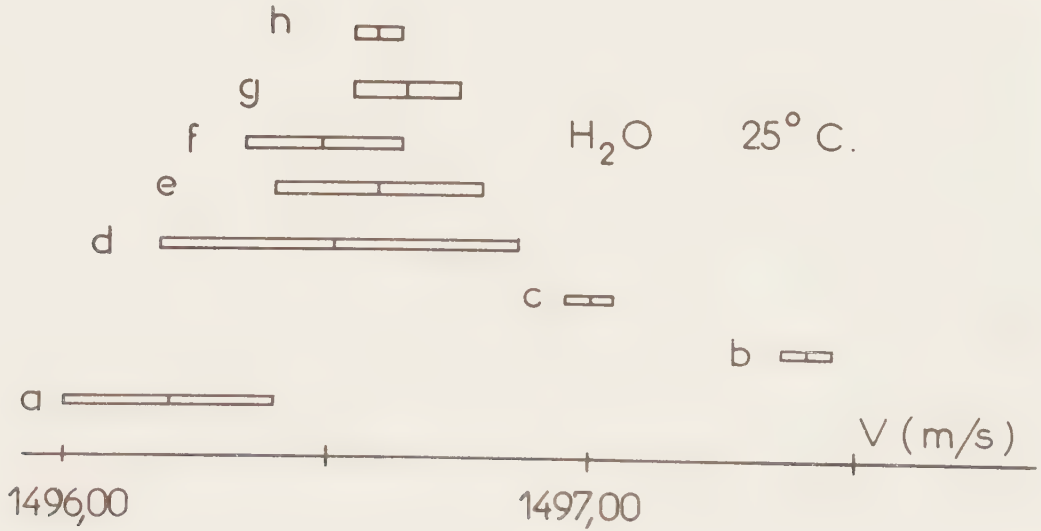


Fig. 4

Tableau 1

Valeurs de la vitesse de propagation

des ultrasons dans l'eau à 25°C.

	Référence	Technique employée	Vitesse (m/s)	Erreur absolue (m/s)
a)	BARTHEL et NOLLE[9] (1952)	Interféromètre à deux transducteurs ; 5-25 MHz; variation de la distance : quelques cm.	1496,2	∓0,20
b)	Del GROSSO, SMURA et FOUGERE (1954)	[10] Interféromètre à un transducteur ; 1 MHz; variation de la distance : quelques cm.	1497,41	∓0,05
c)	GREENSPAN et TSCHIEGG (1957)	[11] Mesure du temps de transit du signal ultrasonore entre deux transducteurs situés à 20 cm; à 1 MHz.	1497,00	∓0,05
d)	BROOKS (1960)	[12] Mesure du temps de transit ; variation de la distance entre 1 et 2 m; à 2 MHz.	1496,52	∓0,34
e)	NEUBAUER et DRAGONETTE (1964)	[13] Mesure de temps de transit ; variation de la distance sur 1 m environ; 100 KHz, 0,5 et 10 MHz.	1496,60	∓0,20
f)	ILGUNAS, KUBILYUNENE et YAPERTAS (1964)	[14] Interféromètre à un transducteur ; 1 à 12 MHz; variation de la distance : quelques cm.	1496,59	∓0,15
g)	McSKIMIN (1965)	[15] Superposition d'échos ultrasonores; 60 MHz; distance fixe de moins de 1 cm.	1496,65	∓0,10
h)	BARLOW et YAZGAN (1966)	[16] Mesure de la variation de phase avec la fréquence ; 10 et 30 MHz; distance fixe inférieure à 1 cm.	1496,58	∓0,04

Remarques :

Les valeurs données en a, b et f proviennent de mesures effectuées à des températures différentes de 25°C, corrigées d'après les mesures de GREENSPAN et TSCHIEGG (1957) qui ont étudié la variation de la vitesse avec la température.

ducteurs de différents diamètres, peut entraîner des erreurs systématiques très importantes dans certains cas (dus à la diffraction ou aux imprécisions d'origine mécanique).

Les mesures (g) et (h) réalisées à haute fréquence et à distance fixe, échappent à ces erreurs, et ont des domaines d'erreurs qui se recouvrent.

Pour l'ensemble de nos mesures nous avons choisi comme vitesse de référence de l'eau à 25°C la valeur moyenne de 1497,00 m/s.

b) Mesures de dispersion

Les processus de relaxation ultrasonores sont habituellement étudiés dans les solutions d'électrolytes, par les techniques d'absorption [3].

Il n'existe par contre que peu de résultats de dispersion, concernant des électrolytes présentant une dispersion notable et dont l'étude a été réalisée à concentration élevée (de l'ordre de 0,1 M à 1 M).

FOX et MARION [17], en 1953, ont été les premiers à mettre en évidence une dispersion dans une solution de $MgSO_4$ 0,5M. Ces auteurs ont déterminé la dispersion directement par la mesure du déphasage entre diverses fréquences harmoniques d'un même transducteur. La précision est de l'ordre de $\pm$ 7 cm/s et la quantité de

liquide utilisée de l'ordre de quelques m^3.

A la même époque TASKOPRULU [18] a mesuré la différence de vitesse de propagation entre 5 et 15 MHz dans une solution de 1 M $MgSO_4$ à l'aide d'une méthode optique fondée sur la diffraction de la lumière par les ondes ultrasonores.

En 1954 CARSTENSEN [19] puis en 1957 SCHMID et SCHMIDT [20] ont mesuré la dispersion dans des solutions de $MnSO_4$ grâce à des techniques différentielles ayant une précision de l'ordre de ±7 cm/s et employant de 1 à 9 litres de liquide. Signalons d'autre part que SCHMID et PESSEL [21] ont été à notre connaissance les premiers à mesurer une dispersion dans une solution polymérique (d'acide polyacrylique), avec une précision de l'ordre de ±3cm/s.

Récemment EGGERS [22] a publié des résultats de dispersion dans une solution de $MnSO_4$ réalisée avec une méthode de résonance ; cette méthode fournit une précision de l'ordre de ±5 cm/s et utilise seulement 40 cc de liquide. Mais l'emploi d'une seule cellule dans laquelle on introduit la solution puis un liquide de référence, rend les mesures délicates à cause des erreurs dues aux variations thermiques.

En ce qui concerne les solutions organiques de polymère, il n'existe pas à notre connaissance, à l'exception de celle que nous avions nous-mêmes réalisée [23], de mesure de dispersion.

c) Mesures de faibles différences de vitesse de propagation du son.

Les dispositifs très sensibles aux faibles variations de la vitesse de propagation du son fonctionnent en général à une fréquence bien déterminée et ne peuvent être employés pour des mesures de dispersion. Les principales applications concernent la physique du solide (effets d'un champ magnétique, de la température, de dislocations, de contraintes, etc. [24]).

La précision relative de l'ordre de 10^{-7}, annoncée par certains auteurs [25] [26] [27], correspond en fait à la stabilité, en général à court terme, du dispositif expérimental. Il est d'autre part curieux de noter que le dispositif le plus sensible [26] n'a pas, à notre connaissance, été utilisé effectivement.

Dans les liquides, la technique la plus employée est celle appelée "Sing-around" [28].

Dans ce dispositif, l'impulsion électrique apparaissant aux bornes d'un transducteur récepteur agit sur un amplificateur à seuil, qui déclanche une nouvelle impulsion électrique agissant sur le transducteur émetteur. La période de recyclage de ces impulsions, variable avec la durée de propagation de l'impulsion acoustique, peut être mesurée avec la précision d'un fréquencemètre.

Le "sing-around" est d'un emploi délicat car la valeur de la période de recyclage dépend de l'amplitude des signaux ; la reproductibilité à long terme est, de ce fait, 10 à 20 fois moins bonne que la sensibilité (voir ci-dessous). Le "sing-around" est d'autre part inapplicable aux mesures de dispersion et n'a pas sauf exception [23], été utilisé en-dessous de 10 MHz.

Le montage le plus précis [25], d'une sensibilité de l'ordre de 10^{-7} (en valeur relative), s'applique essentiellement aux solides.

Des mesures récentes de compressibilités dans des solutions diluées d'électrolytes ont été réalisées avec un "sing around" [29], dont la sensibilité correspondant à celle du fréquencemètre digital employé, est de l'ordre de $\mp 0,4$ mm/s. La reproductibilité des mesures effectuées sur de l'eau distillée est de l'ordre de $\mp 0,8$ mm/s à court terme (1 à 3 heures) mais passe à 8mm/s à long terme (durée de plusieurs mesures).

Des mesures de compressibilités [30] [31] ont été également réalisées par une méthode de comparaison de phase mise au point par SCHAAFFS et KALWEIT [32] ; à la fréquence fixe de 4 MHz, la sensibilité est de l'ordre de 1 mm/s. La précision effectivement obtenue lors des mesures [31] n'est par contre que de ∓ 5 cm/s pour une variation de 5 m/s.

I. DISPOSITIF POUR LA MESURE DIFFERENTIELLE DES VITESSES DE PROPAGATION DES ULTRASONS DANS LES LIQUIDES.

A. Principe Général

Les dispositifs d'autres auteurs, servant à mesurer les dispersions (cf. Intr. 4.b) ou, à fréquence donnée, de faibles différences de vitesses (cf. Intr. 4.c), comportent une seule voie ultrasonore, formée de deux transducteurs se faisant face, et dont la distance est en général fixe.

Notre dispositif utilise, par contre, deux cellules de mesure identiques formant deux voies ultrasonores ; le même signal électrique (cf. oscillogrammes 1 et 2) donne naissance à deux signaux acoustiques (cf. oscillogrammes 3,4,5 et 6) que l'on peut comparer en phase dans une partie où ces signaux ont une allure sinusoïdale (cf. oscillogramme 6).

Des variations absolues importantes de la température (de l'ordre de quelques 0,01°C) ne donnent pas lieu à une erreur notable, pourvu que la stabilité différentielle (entre les deux cellules) soit suffisante. Nous avons vérifié, avec un thermomètre à quartz comportant deux sondes, que la différence de température restait inférieure à 10^{-3}°C pendant nos mesures de dispersion ; cette différence descend à $\pm 10^{-4}$°C ou moins après une

attente suffisamment longue, de l'ordre de quelques heures, de l'équilibre.

Les erreurs provenant de la diffraction (cf. annexe II D), et celles provenant de variations du niveau ou de la phase du signal électrique sont également éliminées dans une large mesure par le fait que notre dispositif est différentiel.

La thermostatation des cellules de mesure est réalisée par circulation d'eau ; le laboratoire est lui-même climatisé, et au niveau des cellules, la température de l'air reste constante à $\mp 0,1$°C environ.

Dans ce qui suit nous appellerons " première méthode " (cf.B1) celle qui permet de réaliser des mesures de dispersion à $\mp 2,5$ cm/s près à l'aide d'une cellule mobile.

La "deuxième méthode" (cf.B2), qui utilise deux cellules fixes, permet de reprendre les mesures effectuées à l'aide de la première méthode avec une précision accrue, de l'ordre de $\mp 0,5$ cm/s, du fait qu'il n'y a pas, dans ce cas, de partie mécanique mobile.

De très faibles différences, de l'ordre de $\mp 0,2$ mm/s, peuvent être mesurées (cf.B3) à basse fréquence, lorsque la comparaison des phases des signaux peut être réalisée sur des impulsions acoustiques (échos) ayant traversé plusieurs fois la cellule.

Lors de la description des circuits nous indiquons la référence des appareils par la lettre N suivie d'un nombre ; les caractéristiques essentielles des appareils sont données dans l'annexe I.

B. Description du dispositif expérimental

1. Première méthode (*)

a) Principe de mesure.

Le dispositif est composé de deux voies ultrasonores (cf. fig. 5).

La cuvette de mesure contient le liquide à étudier et la cellule de mesure est remplie d'un liquide de référence. Nous déterminons la différence de vitesse de propagation des ultrasons dans les deux voies en mesurant la différence de temps de transit de deux signaux acoustiques (cf. oscillogrammes 1 à 6).

Dans une mesure préliminaire les deux signaux acoustiques traversent le liquide de référence (fig. 5a), puis dans une seconde opération ils traversent respectivement le liquide de référence et le liquide à étudier (fig. 5b).

b) Dispositif expérimental.

- Mécanique

La cellule de mesure (cf. photographie 2) est en

(*) BADER M., Acustica, 20 (1968)41.

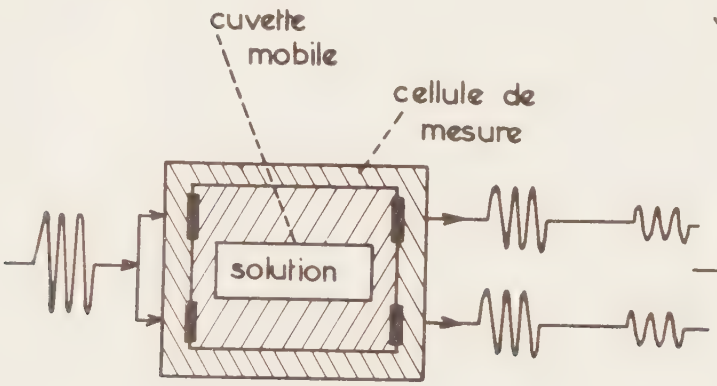

cuvette
mobile
cellule de
mesure
solution

Fig. 5a

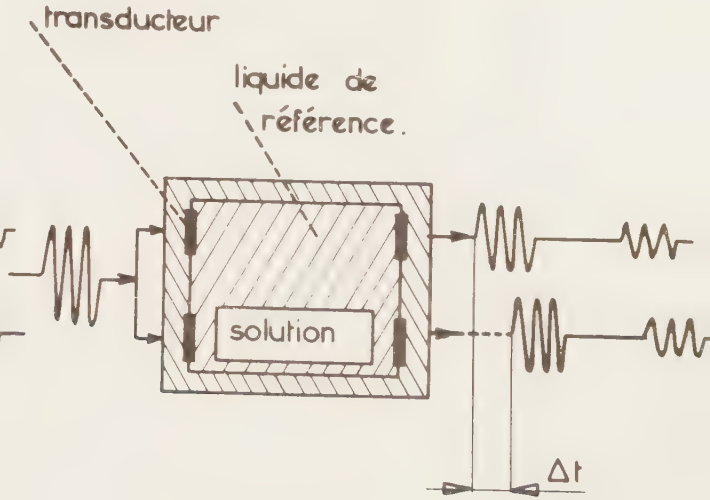

transducteur
liquide de
référence.
solution
Δt

Fig. 5 b

laiton doré ; elle est thermostatée par circulation d'eau. Les quatre transducteurs sont fixés à la cellule. La cuvette de mesure (cf. photographie N°3), peut être déplacée sur rail, et interposée sur l'une des voies ultrasonores ; elle est munie de fenêtres transparentes aux ultrasons. Ces fenêtres sont formées par une membrane en téflon de 5 microns d'épaisseur fixée par sertissage amovible. La distance des fenêtres de téflon est de 120 mm $\mp$0,01 mm et leur parallélisme est de l'ordre de $\mp$0,002 mm. La cuvette de mesure a une capacité de 180 cm^3 environ.

La géométrie de l'ensemble cellule et cuvette de mesure a été déterminée expérimentalement pour obtenir le dispositif le plus compact possible, permettant des mesures à la fréquence de 1 MHz sans influence notable de phénomènes provenant de la diffraction ou de réflexions du son sur les parois extérieures ou intérieures de la cuvette.

Pour cela, on a placé, dans un prototype de cellule à une voie ultrasonore, des éléments en laiton représentant les faces de la cuvette de mesure ; on déplace ces éléments tout en mesurant le déphasage du signal ultrasonore.

On arrive ainsi à déterminer les largeurs minimales de la cuvette et de ses fenêtres en-dessous desquelles les réflexions sur les parois produisent des déphasages

parasites pour une fréquence de 1 MHz.

En fait, la cellule construite d'après ces données ne permet de mesures valables (analogues à celles que l'on obtiendrait en champ libre) qu'à partir de fréquences de l'ordre de 1,5 MHz.

- Electronique

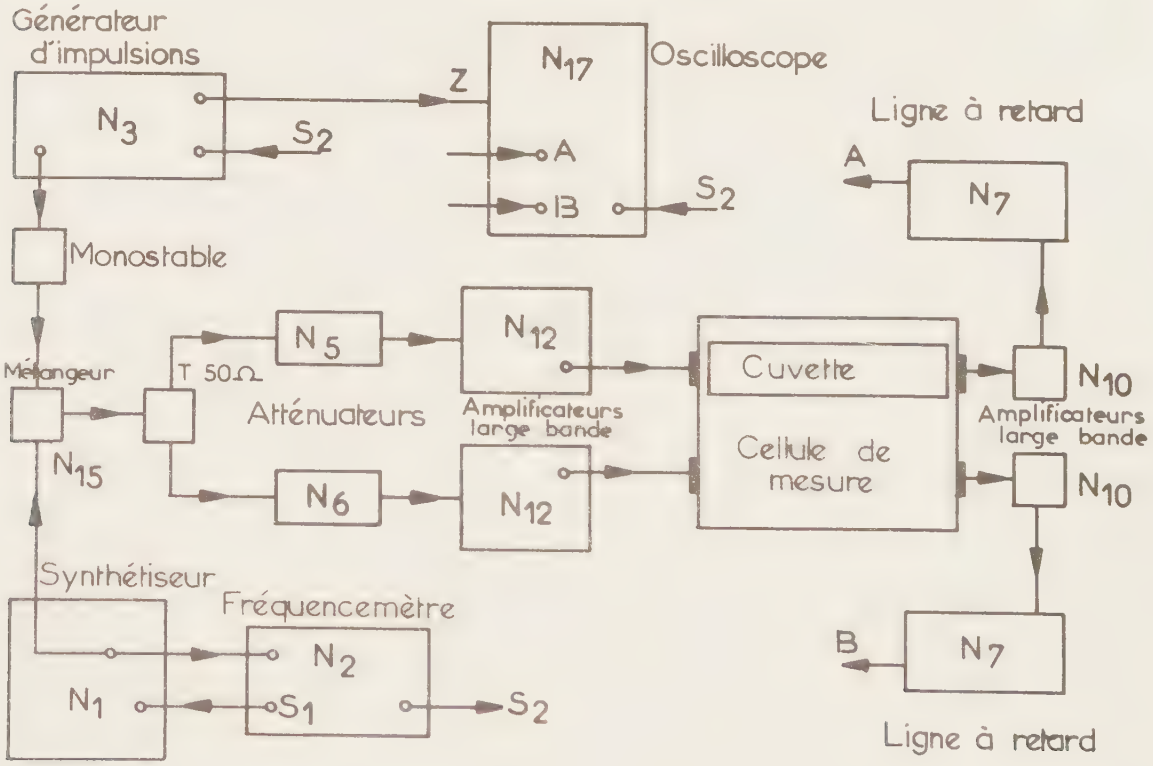
Le montage électronique est résumé par le schéma de principe de la figure 6.

Le synthétiseur délivre un signal sinusoïdal stable en fréquence à $\mp 10^{-8}$ à long terme ; ce signal est découpé par un mélangeur en trains d'ondes (cf. oscillogrammes 1 et 2) de 100 à 150 microsecondes à la fréquence S_2 de 10 ou 100 impulsions par seconde ; ces dernières proviennent du fréquencemètre et servent aussi à synchroniser l'oscilloscope.

Le synthétiseur est stabilisé à partir du signal S_1 de 1 MHz issu du fréquencemètre. Tous les signaux sont donc synchronisés sur l'horloge à quartz du fréquencemètre ; de ce fait la visualisation des signaux sur l'oscilloscope est réalisée avec une grande stabilité.

Un circuit en T, composé de trois résistances de 16,6 ohms, envoie les trains d'ondes dans les deux voies A et B.

Tous les appareils en aval des transducteurs émet-



SCHEMA DE PRINCIPE 1,5 à 11 MHz

Fig. 6

teurs ont une impédance caractéristique de 50 ohms ; de ce fait des variations importantes des amplitudes des signaux peuvent être compensées, sans entraîner une variation de temps de transit excédant 10^{-10} seconde , grâce à des atténuateurs à plots à large bande (N5 et N6). Les amplificateurs N12 attaquant les transducteurs émetteurs délivrent une puissance maximale de l'ordre de 0,2 watts dans tout le domaine de fréquence employé.

A la sortie de la cellule, les signaux sont dirigés vers des amplificateurs à large bande N10 à très faible bruit de fond, suivis de lignes à retard à large bande N7.

La comparaison en phase est réalisée par un oscilloscope bicanal qui fait apparaître la différence des signaux provenant des voies A et B. En agissant simultanément sur les déphaseurs et les atténuateurs on réduit cette différence à un minimum. On appellera cette dernière opération la mise à zéro de la phase (ou comparaison de phase).

La comparaison de phase de deux signaux acoustiques est reproductible à $\mp$0,1 ns près à 1,5 MHz et $\mp$0,03 ns à 10 MHz. Par ce procédé, la distorsion de l'un des signaux, provenant par exemple de la saturation de l'un des circuits électroniques, est décelée dès que celle-ci dépasse le niveau de bruit de fond des amplificateurs. Ce contrôle n'est pas possible avec la méthode de LISSA-

JOUS ; en effet, même la présence de quelques pourcents d'harmonique qui entraîne une erreur importante sur la phase, n'empêche pas de réduire l'ellipse à un segment de droite.

c) Processus de mesure

Le processus de mesure comporte :

- des mesures préliminaires dont la durée peut atteindre 24 heures.

- la mesure proprement dite d'une durée maximale de 15 minutes.

α) Mesures préliminaires

i. La cuvette contenant le liquide à étudier est placée dans la voie A et baigne dans la cellule de mesure remplie elle-même du liquide de référence.

ii. Après quelques heures, lorsque l'équilibre thermique est réalisé, on mesure la différence des temps de transit des deux signaux en basse fréquence, ce qui permet de calculer la différence de vitesse à basse fréquence entre les deux liquides.

iii. On fait varier progressivement la vitesse de propagation du liquide de référence jusqu'à obtenir l'égalité à quelques cm/s près des vitesses de propagation des deux liquides.

β) Mesures

j. La cuvette est placée dans la voie A (cf. fig. 5a) et l'on mesure les différences de temps de transit à différentes fréquences.

jj. On place la cuvette en position médiane (cf. fig. 5b) et l'on mesure les différences de temps de transit aux mêmes fréquences que précédemment.

Les variations des temps de transit entre les mesures jj et j sont proportionnelles à celles de la vitesse de propagation du son (cf. annexe II) , et permettent d'établir la courbe de dispersion.

d) Remarques

Le processus de mesure suppose que l'on dispose de liquides de référence pour lesquels on peut faire varier progressivement la vitesse de propagation. Ainsi, pour étudier des solutions d'électrolytes dans lesquelles la vitesse de propagation est supérieure à celle de l'eau, on utilisera comme liquide de référence une solution aqueuse de chlorure de sodium.

Pour réaliser la mesure préliminaire ci-dessus, il faut connaître la position dans le temps de fronts des signaux acoustiques pour les fréquences les plus basses; un agrandissement de ces derniers, avec un rapport signal sur bruit convenable (voir oscillogrammes 3,4 et 5),

permet alors d'effectuer la comparaison de phase sans ambiguité.

On vérifie enfin à diverses fréquences que les fronts des signaux acoustiques sont très peu décalés dans le temps. Cette vérification est impérative et constitue d'ailleurs la partie la plus délicate du processus de mesure.

e) Analyse des différentes causes d'erreur.

- Température

La cuvette de mesure plongeant dans le liquide de comparaison thermostaté, l'influence de variations lentes de température est d'autant plus faible que les deux liquides comparés ont des taux d'accroissement de la vitesse en fonction de la température assez peu différents.

Lors d'une mesure la température reste stable à mieux que 10^{-3}°C près, et l'erreur ainsi introduite reste inférieure à ∓1,5 mm/s.

- Diffraction et réflexions sur les parois

A la fréquence la plus basse, soit 1,5 MHz, l'erreur due à la diffraction est de l'ordre de 50 cm/s (cf. annexe III). La première méthode n'est pas absolument différentielle du fait qu'elle comporte une pièce qu'il faut déplacer au cours des mesures. Il n'y a donc pas compen-

sation complète des erreurs dues à la diffraction.

Avec ce type de cellule, (à cuvette mobile), nous n'avons pas pu effectuer de mesures valables en-dessous de 1,5 MHz ; cela est probablement dû à des déphasages parasites causés par des réflexions sur les parois, phénomène d'autant plus important que la divergence des ultrasons est plus accentuée.

- Erreurs d'origine mécanique

Le défaut de parallélisme des fenêtres de téflon et la limite à la reproductibilité des positions de la cuvette de mesure constituent les causes d'erreurs les plus importantes. Ainsi, on peut faire varier la vitesse apparente d'environ 1 à 2 cm/s suivant la fréquence lorsque l'on appuie en divers endroits de la cuvette. D'autre part le fait que le niveau de liquide dans la cellule et la cuvette soient différents de 1 cm par exemple, provoque une tension des membranes de téflon et une différence de vitesse parasite de l'ordre de 1 cm/s.

Notre technique est par contre très peu sensible aux variations éventuelles de tension du secteur, grâce à une stabilisation très soignée de ce dernier ; pour les amplificateurs N10 de la figure 3 nous avons utilisé trois stabiliseurs secteur disposés en série, et c'est uniquement dans ces conditions que la reproductibilité à long terme des mesures est satisfaisante.

f) Mesures-test

La figure 7a montre que la vitesse de propagation apparente est supérieure pour l'eau placée dans la cuvette par rapport à celle de la cellule ; cette différence est due à la traversée, par les ultrasons, des fenêtres de téflon.

La dispersion est par contre nulle à $\mp 1,5$ cm/s près, c'est-à-dire à $\mp 10^{-5}$ près en valeur relative.

En comparant à de l'eau pure une solution de ClNa pour laquelle δ V est de l'ordre de 140 cm/s (cf.fig. 7b), la dispersion apparente est encore nulle, à $\mp 2,5$ cm/s près ($\mp 1,5.10^{-5}$ près en valeur relative).

Pour ces deux mesures on commet une erreur d'environ $\mp 1,5$ cm/s environ, due aux causes indiquées ci-dessus, auxquelles s'ajoute une erreur de l'ordre de 1% provenant de l'incertitude dans l'étalonnage de la ligne à retard (cf. annexe IV). Cette dernière erreur, portant sur la différence de vitesse, est négligeable dans le cas de la première mesure (fig. 7a), mais devient notable dans le cas de la seconde mesure (fig. 7b).

2. Deuxième méthode

a) Principe de la mesure

Disposant des résultats de la première méthode et d'environ 1 litre d'un liquide de référence, il est pos-

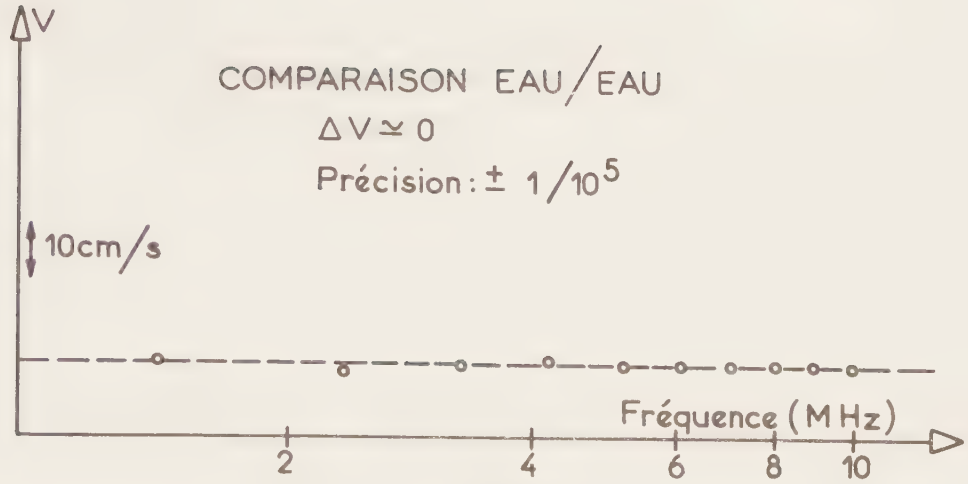

ΔV
COMPARAISON EAU/EAU
ΔV ≃ 0
Précision : ± 1/10^5
10cm/s
Fréquence (MHz)
2
4
6
8
10

Fig : 7a

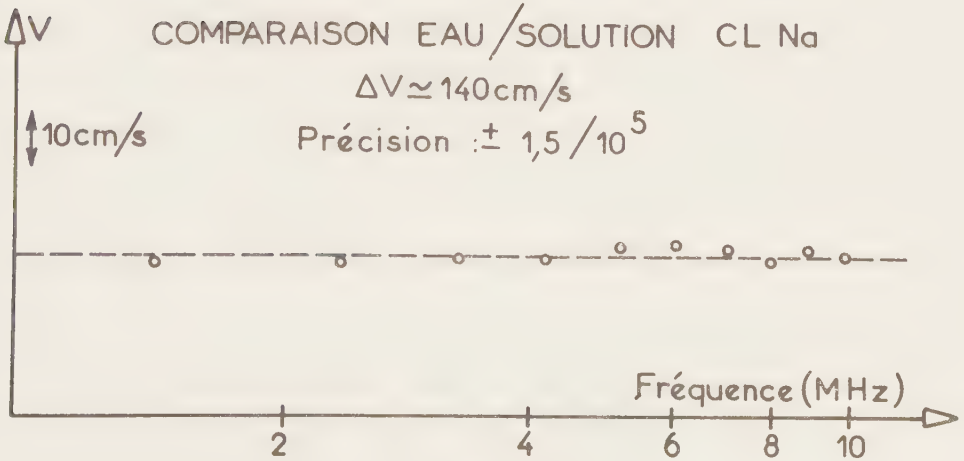

ΔV
COMPARAISON EAU/SOLUTION CL Na
ΔV ≃ 140cm/s
Précision : ± 1,5/10^5
10cm/s
Fréquence (MHz)
2
4
6
8
10

Fig : 7b

sible de reprendre les mesures avec un dispositif mécanique composé de deux cellules fixes. Les erreurs d'origine mécanique sont alors complètement éliminées.

b) Dispositif expérimental

-Mécanique

La cellule de mesure se compose de deux cuvettes identiques ne comportant aucun élément mobile (voir fig. 8 et photographie N°4).

Les transducteurs sont des disques en céramique piézoélectrique fixés à la colle conductrice sur la carcasse métallique de la cellule. Un système d'agitation, non représenté sur la figure permet un brassage intermittant, à raison de 30 secondes toutes les 7 minutes, des liquides contenus dans les deux cellules. Cette agitation est arrêtée pendant les mesures.

-Electronique

Le montage électronique est identique à celui de la première méthode.

Un interrupteur à pédale agissant sur un relais coaxial permet de n'émettre les ultrasons que pendant les mesures. Dès lors, l'influence de l'échauffement du liquide peut être rendue négligeable.

Fig. 8

c) Processus de mesure

α) On place le liquide de référence dans les cuvettes identiques A et B et l'on mesure les différences de temps de transit des signaux A et B à diverses fréquences.

β) Après avoir vidé la cuvette B, on la remplit de la solution à étudier et l'on mesure les différences de temps de transit des signaux A et B aux mêmes fréquences qu'en α).

La mesure α) permet d'éliminer les différences de phase parasites (dues aux transducteurs, aux circuits, etc.). Les mesures α) et β) corrigées d'après les courbes d'étalonnages des lignes à retard, fournissent les courbes de dispersion.

Remarques

Le temps nécessaire pour une mesure α) ou β) est de l'ordre de 3 minutes environ ; il faut une demi-heure d'attente entre les mesures α) et β) pour obtenir l'équilibre thermique.

Lorsque les liquides comparés ont des coefficients d'absorption faibles, on peut comparer directement le liquide de référence et la solution puis permuter les deux liquides ; dans ce cas on gagne un facteur deux sur la précision.

d) Analyse des causes d'erreurs

L'emploi de cellules identiques, sans partie mécanique mobile rend négligeable les erreurs dues à la diffraction et celles d'origine mécanique. Les seules erreurs qui subsistent sont celles dues à l'imprécision de la lecture (d'environ $\pm$0,10 ns à 1,5 MHz et de $\pm$0,03 ns à 10 MHz), celles dues à l'étalonnage des lignes à retard (de $\mp$0,5%), et celles dues aux variations de température (de l'ordre de $\mp$1mm/s).

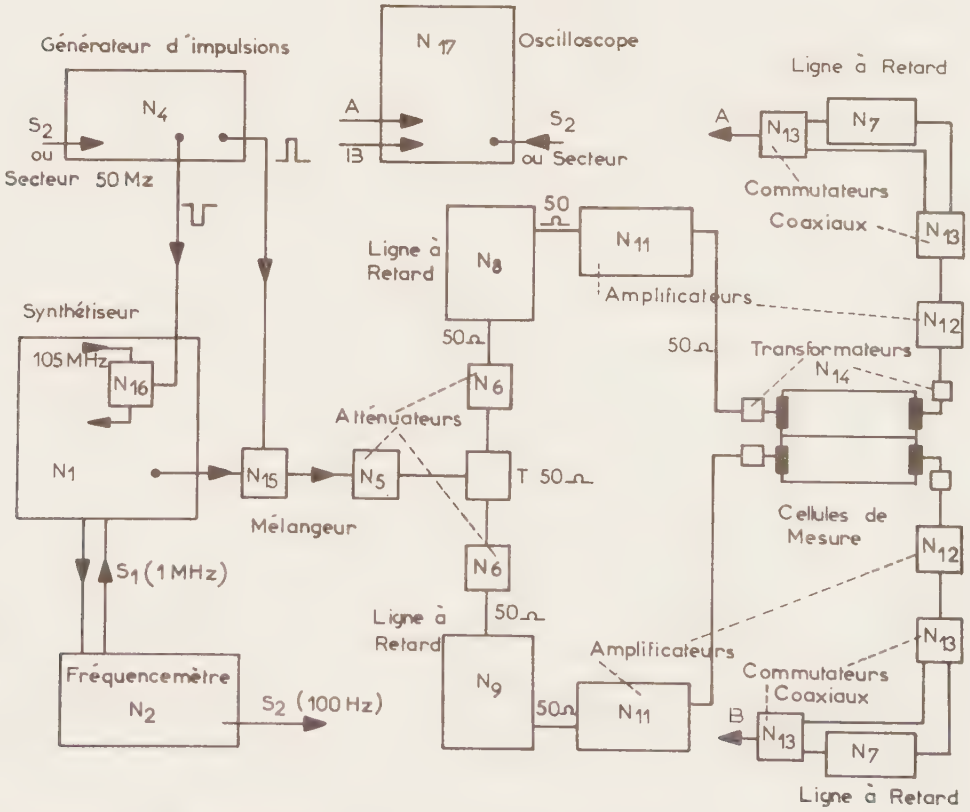
Pour la mesure d'une différence de vitesse de propagation de 20 cm/s ces différentes erreurs conduisent à une précision de $\mp$6 mm/s à 1,5 MHz et à $\mp$4 mm/s à 10 MHz.

On a tenu compte dans ces estimations du fait que la mesure est réalisée en deux étapes qui sont:la comparaison des deux liquides de référence, suivie de la comparaison de la solution et du liquide de référence. Dans la pratique, le processus de mesure consiste à rendre δV_N (cf. Intr.2) le plus faible possible pour les fréquences basses. Dès lors, la précision à 1,5 MHz est de l'ordre de $\mp$5 mm/s.

La précision relative sur toute la gamme de mesure est donc de $\mp 3.10^{-6}$ environ.

e) Perfectionnement des méthodes de mesures

La première méthode a bénéficié des perfectionne-



SCHEMA DE PRINCIPE 1 à 33 MHz

Fig . 9

ments apportés au deuxième montage.

Il suffit par conséquent de n'indiquer dans ce qui suit que les perfectionnements propres à la seconde méthode.

α) Extension du domaine de fréquence

La limite d'environ 11 MHz qui s'est présentée dans l'emploi de la deuxième méthode suivant le schéma de la figure 6 provient essentiellement des causes suivantes :

- le manque de puissance, en haute fréquence, des amplificateurs.
- la bande passante des transducteurs en céramique limitée à environ 15 MHz.
- la fréquence de coupure d'environ 15 MHz des lignes à retard N7.

Les divers perfectionnements décrits dans ce qui suit sont illustrés par la figure 9. L'utilisation d'amplificateurs (N11) d'une puissance de l'ordre de 8 watts à 30 MHz, l'emploi de transducteurs en quartz et de lignes à retard de très large bande passante (N8 et N9) sont les modifications essentielles apportées à notre montage ; ces modifications ont permis d'étendre d'un facteur trois le domaine de fréquence, tout en conservant les cellules d'origine comportant un trajet ultrasonore de 12 cm.

Les amplificateurs de puissance N11 doivent être alimentés par une source de 0,5 volts crête à crête sur 50 ohms pour délivrer leur pleine puissance. Nous avons dû modifier le dispositif de modulation précédemment employé qui délivrait un niveau insuffisant. En découpant par un mélangeur le signal de 105 MHz qui donne naissance à toutes les fréquences synthétisées par le générateur N1, on module aussi le signal de sortie ; ce dernier présente une réjection insuffisante du signal découpé, ainsi qu'un bruit de fond important, et nous l'avons modulé une seconde fois à la sortie du synthétiseur par un mélangeur N15, qui supporte alors aisément la puissance moyenne faible qu'on lui demande de découper.

Par ces deux découpages, on obtient un signal de 1 volt crête à crête sur 50Ω , dont le bruit de fond (ou signal résiduel de la fréquence découpée) ne peut être décelé sur un oscilloscope de sensibilité 0,5 mvolts par cm pour une bande passante allant du continu à 5 MHz (tiroir N18 ; annexe I). Ce découpage, réalisé avec un taux de réjection de 90 à 100 dB, permet la suppression totale du signal ultrasonore en dehors du signal direct ou des échos (cf. oscillogrammes 1 et 2).

Les lignes à retard N8 et N9 ont une bande passante très large et s'insèrent dans le circuit d'impédance 50

ohms précédant les amplificateurs de puissance; ce circuit est formé par le mélangeur N15, les atténuateurs N5 et N6 ainsi que le T 50 ohms.

Les lignes à retard sont employées dans ce cas dans de très bonnes conditions d'adaptation d'impédance ; de ce fait leur linéarité est de l'ordre de 1% ; l'étalonnage absolu est réalisé par la comparaison directe avec les lignes à retard N7, étalonnées par la méthode décrite en annexe. Signalons que ces dernières lignes à retard servent uniquement aux mesures préliminaires rapides réalisées en basse fréquence, et qu'elles sont mises hors circuit par les commutateurs coaxiaux N13 lors des mesures.

Le rendement des transducteurs en céramique est bien meilleur que celui de quartz. Néanmoins, l'utilisation de quartz s'avérant impérative(*), nous avons augmenté leur rendement en les excitant par des transformateurs d'adaptation d'impédance à large bande passante. Expérimentalement, nous avons constaté que les rapports de transformation 50/800 ohms à l'entrée et 200/50 ohms à la sortie de la cellule constituent les meilleurs compromis en ce qui concerne le rapport signal sur bruit, lorsque les transducteurs ont une fréquence fondamentale de 1 MHz.

(*) Pour sélectionner quatre transducteurs en céramique ayant des fréquences de résonance voisines il faut disposer d'un lot d'environ cinquante transducteurs construits avec le même matériau et usinés en même temps dans les mêmes conditions. Néanmoins, cet appariement n'est pas aussi stable dans le temps que celui obtenu avec des quartz.

Signalons que dans l'extension de la méthode vers les basses fréquences, en plus des difficultés déjà citées, il se présente un signal parasite qui se propage dans la masse métallique de la cellule. Ce signal peut être assez important pour modifier la phase et provoquer une erreur atteignant quelques cm/s.

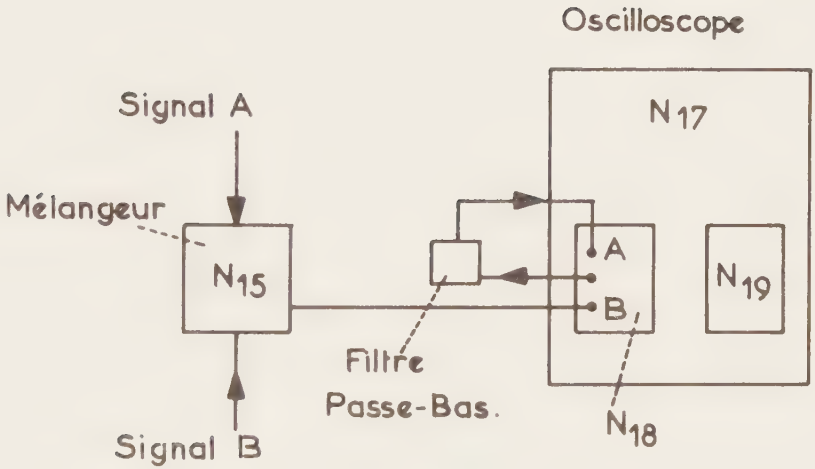
Pour empêcher ce phénomène, nous disposons les transducteurs entre deux joints toriques en caoutchouc. Dans l'état actuel, ce dispositif ne permet donc d'effectuer les mesures que dans l'eau ou dans des solvants ne gonflant pas le caoutchouc.

Pour des fréquences relativement élevées, à partir de 15 MHz environ, on constate la présence d'un signal électrique direct; en interrompant l'émission des ultrasons lorsque ces derniers ont traversé la cellule, ce signal électrique parasite n'interfère pas avec le signal acoustique.

La présence d'un faible ronflement provenant du secteur peut introduire des erreurs dans la mesure des phases. Dans l'emploi de la méthode de comparaison de phase ces signaux sont éliminés par différence.

β) Détection synchrone

La détection par comparaison de phase n'est possible avec précision que jusqu'à 25 MHz environ ; cette limi-



DETECTION SYNCHRONE.

Fig. 10

te est imposée par le tiroir d'oscilloscope 76-02 A (cf. annexe I, N20) ; on constate expérimentalement que le tiroir 76-08, fonctionnant jusqu'à 50 MHz, ne permet pas d'aussi bonnes performances que le tiroir 25 MHz.

Ce dernier tiroir en effet, contrairement à son homologue de 50 MHz, ne déforme les signaux que pour des tensions relativement élevées.

A partir de 3 MHz une autre forme de détection, la détection synchrone, permet des mesures aussi précises que celles de la comparaison de phase. Signalons que les seules mesures réalisées par cette méthode sont celles données à titre de test (cf. I.B.2.f) et celles concernant les solutions de polypeptides (cf. III.B).

Le schéma de principe de la détection synchrone est donné par la figure 10. Les signaux A et B sont dirigés sur les entrées L et R du mélangeur N_{15} (L, R et X sont les notations employées par le constructeur) qui délivre à sa sortie X un signal de même fréquence que celui des signaux A et B, ainsi qu'une tension continue variable suivant le déphasage des signaux A et B. Cette tension continue est nulle pour un déphasage de 90°.

Le signal issu du mélangeur est transmis au tiroir N18 de l'oscilloscope N17 (cf. annexe I) ; ce tiroir double-trace permet la mise en cascade des amplificateurs des deux voies. Les sorties du mélangeur et celle du

filtre passe-bas sont connectées aux entrées haute impédance des amplificateurs du tiroir. Ce dernier permet de faire apparaître le signal direct issu du mélangeur ainsi que le signal, intégré par le filtre. Ce dernier apparaît sur l'écran de l'oscilloscope avec une expansion de 0,5mvolts par cm (voir oscillogrammes 9 à 12).

La détection synchrone comporte deux avantages essentiels:

- insensibilité aux variations de niveau des signaux ; le processus opératoire s'en trouve simplifié car l'ajustement des niveaux des signaux n'est plus nécessaire.

- le signal issu du mélangeur peut être analysé avec un dispositif fonctionnant en basse fréquence (entre le continu et quelques centaines de KHz) alors que la technique de comparaison de phase nécessite l'utilisation d'un oscilloscope à deux voies ayant une bande passante suffisante pour amplifier les signaux acoustiques.

Par contre la mesure par comparaison de phase comporte d'autres avantages :

- insensibilité aux signaux parasites qui s'éliminent par différence.

- possibilité d'observer le front des signaux

acoustiques et de vérifier ainsi que les signaux sont bien en phase.

En fait les deux techniques sont complémentaires. La comparaison de phase permet la mesure en basse fréquence ; la détection synchrone permet d'étendre le domaine de fréquence, en utilisant les mesures (et le liquide de référence) obtenues grâce à la comparaison de phase.

Le fait que l'on ne puisse plus, à partir de 25 MHz environ, observer le front des signaux acoustiques n'est pas gênant. Dans ce cas le déphasage n'est connu qu'à 90° près (voir ci-dessus), valeur qui est bien plus grande que les différences de phase provenant de la dispersion ; celle-ci peut néanmoins être aisément déterminée par continuité.

f) Mesures test

La figure 11 concerne une mesure de dispersion effectuée (entre 1 et 33 MHz) dans une solution d'acétate de zinc pour une concentration de 0,2 M et une mesure de dispersion nulle à 1 cm/s près dans une solution de ClNa. Les mesures sont réalisées successivement avec deux cellules différentes garnies de quartz de 1 et de 3 MHz ; nous avons fait coïncider les points expérimentaux pour les fréquences de 3 MHz puis tracé une courbe unique par l'ensemble des points. L'obtention d'une courbe de rela-

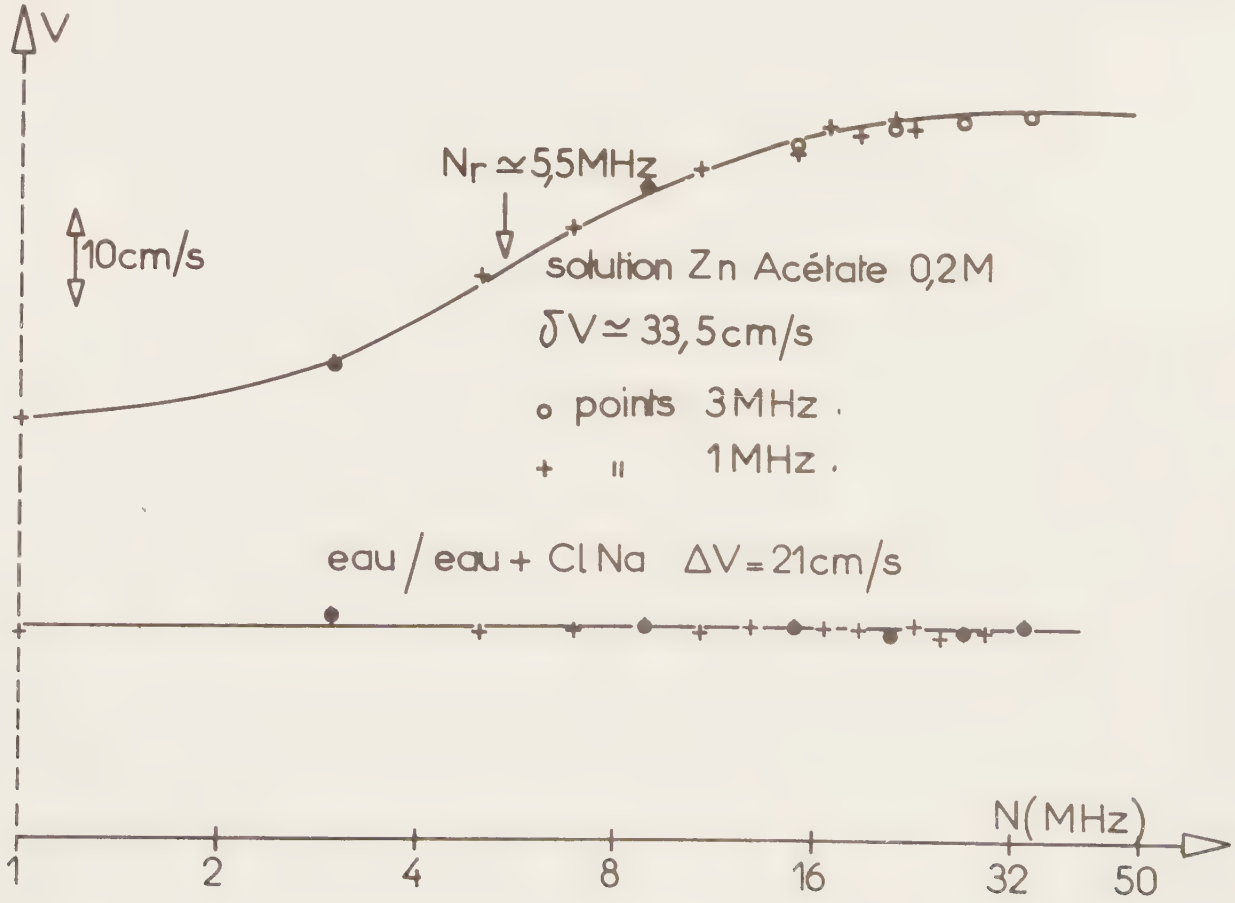

V
10cm/s
Nr ≃ 5,5MHz
solution Zn Acétate 0,2M
δV ≃ 33,5cm/s
o points 3MHz .
+ " 1MHz .
eau / eau + Cl Na ΔV = 21cm/s
N(MHz)
1
2
4
8
16
32
50

Fig . 11

xation unique pour la solution d'acétate de sodium et la dispersion nulle pour la solution de ClNa à la précision des mesures, constitue un test de bon fonctionnement de la méthode.

3. Mesures de très faibles différences de vitesse de propagation des ultrasons

En basse fréquence, en particulier à 3 MHz, le signal ultrasonore direct est suivi de nombreux échos (cf. annexe V:oscillogrammes).

Alors que le signal direct parcourt un trajet ℓ, l'écho d'ordre p parcourt un trajet $(2p+1)\ell$. Si l'on effectue la comparaison de phase sur deux échos d'ordre p la précision des mesures est donc augmenté d'un facteur (2p +1).

Dans la pratique la limite à la précision provient d'instabilités thermiques. Sur l'écho d'ordre 2 la reproductibilité des mesures est de ±0,2 mm/s environ ; l'égalité des températures des deux cellules doit donc être réalisée aux environs de 10^{-4}°C près. Des mesures sur des échos d'ordre supérieur (jusqu'à p = 7) permettent d'ailleurs d'estimer ces variations thermiques.

Des mesures de V avec une précision relative de $\pm 2.10^{-7}$ ont été réalisées par cette technique (cf. II.C).

II. SOLUTIONS AQUEUSES D'ELECTROLYTES

A. Relaxations chimiques dans les solutions d'électrolytes.

Divers processus chimiques caractérisés par des temps de relaxation de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-10} secondes peuvent produire un excès d'absorption ultrasonore dans des solutions d'électrolytes [2][3]. Il s'agit par exemple de réactions d'hydrolyse du type :

$$HB + OH^- \rightleftharpoons B^- + H_2O \qquad (9)$$

ou de réactions d'association-dissociation du type

$$A\,B \rightleftharpoons A^{z+} + B^{z-} \qquad (10)$$

La réaction (10) peut présenter des étapes (cf. figure 12) au cours desquelles les molécules d'eau interposées entre le cation et l'anion d'une paire d'ions sont déplacées suivant le mécanisme proposé par EIGEN [2] :

$$A^{z+}.(H_2O)_2.B^{z-} \rightleftharpoons A^{z+}.(H_2O).B^{z-} + H_2O \qquad (11)$$

$$A^{z+}.(H_2O).B^{z-} \rightleftharpoons A^{z+}.B^{z-} + H_2O \qquad (12)$$

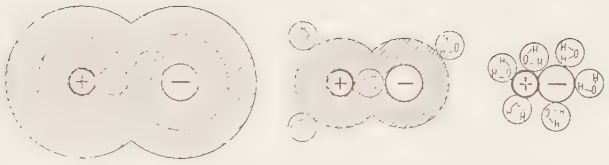


Figure 12

Les réactions (9) et (10) sont des réactions de transfert de proton et donnent lieu à des processus de relaxation à un seul temps ; si la réaction (10) a lieu par étapes distinctes, comme celles indiquées par (11) et (12), le processus de relaxation est à plusieurs temps, à raison de un temps par étape.

Pour la réaction (10) la constante d'équilibre peut être exprimée sous la forme :

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_A C_B}{C_{AB}} \cdot \frac{\gamma_\pm^2}{\gamma_{AB}} = \frac{\sigma^2 C}{1-\sigma} \cdot \frac{\gamma_\pm^2}{\gamma_{AB}} \qquad (13)$$

où k_1 et k_{-1} sont les vitesses de dissociation et d'association.

$C_A = C_B = \sigma C$ et $C_{AB} = (1-\sigma)C$. Le terme $\gamma_\pm$ représente le coefficient d'activité moyen pour A et B, c'est-à-dire $\gamma_\pm = (\gamma_A \cdot \gamma_B)^{1/2}$.

En appelant Δv_o le changement de volume et γ^* le coefficient d'activité du complexe activé de la réaction (10), l'on obtient [3] les expressions suivantes:

$$(\alpha\lambda)_e = \frac{\pi(\Delta V_o)^2 C}{\beta_o RT}\left[\frac{2-\sigma}{\sigma(1-\sigma)} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_\pm^2}{\partial \sigma}\right)_T\right]^{-1} \cdot \frac{N_A N}{N_A^2+N^2} \quad (14)$$

et

$$N_A = \frac{1}{2\pi\gamma^*}\left\{k_1 \gamma_{AB} + k_{-1}\sigma C\, \gamma_\pm^2\left[2 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_\pm^2}{\partial \ln \sigma}\right)_T\right]\right\} \quad (15)$$

Dans ces deux dernières formules C s'exprime en moles/cm^3 et les autres quantités en unités C.G.S.

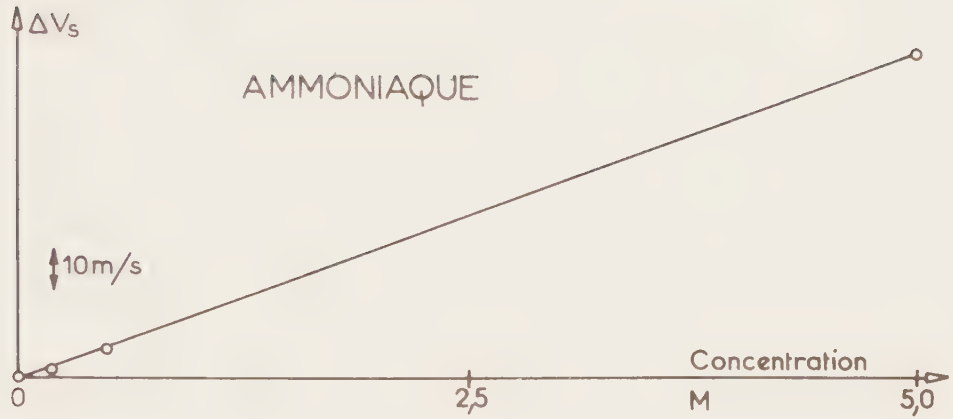
Avec des notations convenables l'on obtient pour la réaction (9) ou l'une des réactions (11) ou (12) des formules analogues aux deux précédentes.

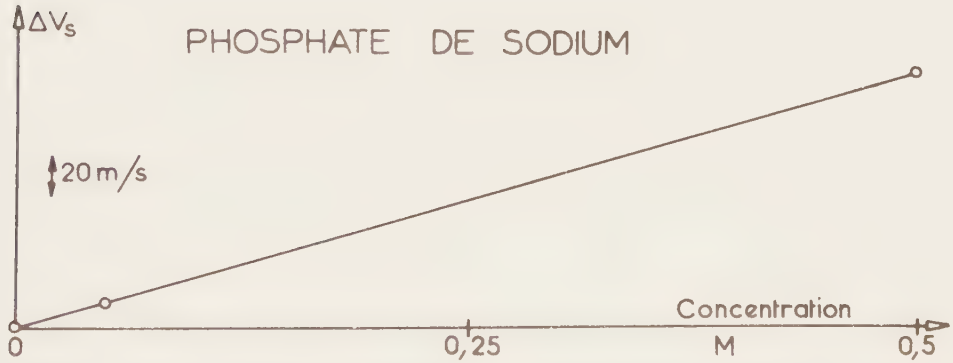
B. Mesures de dispersions.

1) Solutions d'ammoniaque, de phosphate de sodium et d'hydrogénophosphate diammonique.

Les mesures ont été réalisées à 25°C environ, par la deuxième méthode dans le domaine de fréquence allant de 1,5 à 10,5 MHz environ, avec une précision de l'ordre de $\mp$1,5cm/s environ.

a) Mesures de Δv_s. Les mesures de Δv_s, différence de vitesse de propagation des ultrasons entre le solvant et la solution, mesurée à 1,5 MHz (cf. Intr. 2) a


ΔVs
AMMONIAQUE
10 m/s
Concentration
0
2,5
M
5,0


ΔVs
PHOSPHATE DE SODIUM
20 m/s
Concentration
0
0,25
M
0,5

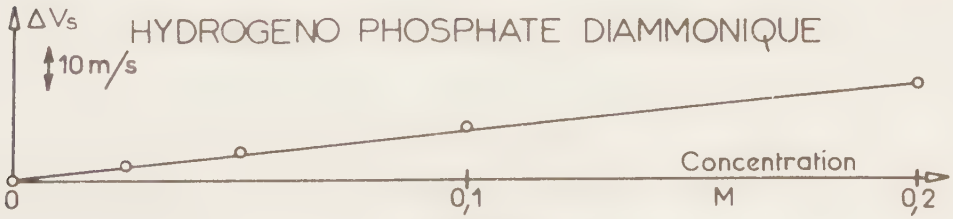

ΔVs
HYDROGENO PHOSPHATE DIAMMONIQUE
10 m/s
Concentration
0
0,1
M
0,2

Fig . 13

été déterminée avec une précision de $\mp$ 1% environ. A la précision indiquée, ΔV_s varie linéairement avec C (cf. figure 13).

Pour les solutions d'ammoniaque, nos résultats sont en bon accord avec ceux de MARKS [33]. Il est intéressant de noter que les valeurs basse fréquence de la vitesse obtenue par YASUNAGA, TANOURA and MIURA [34], dans une solution 0,05 M de phosphate de sodium sont en accord avec les nôtres, alors que les courbes de dispersion (cf. ci-dessous), ne le sont pas.

b) Mesures de dispersion.

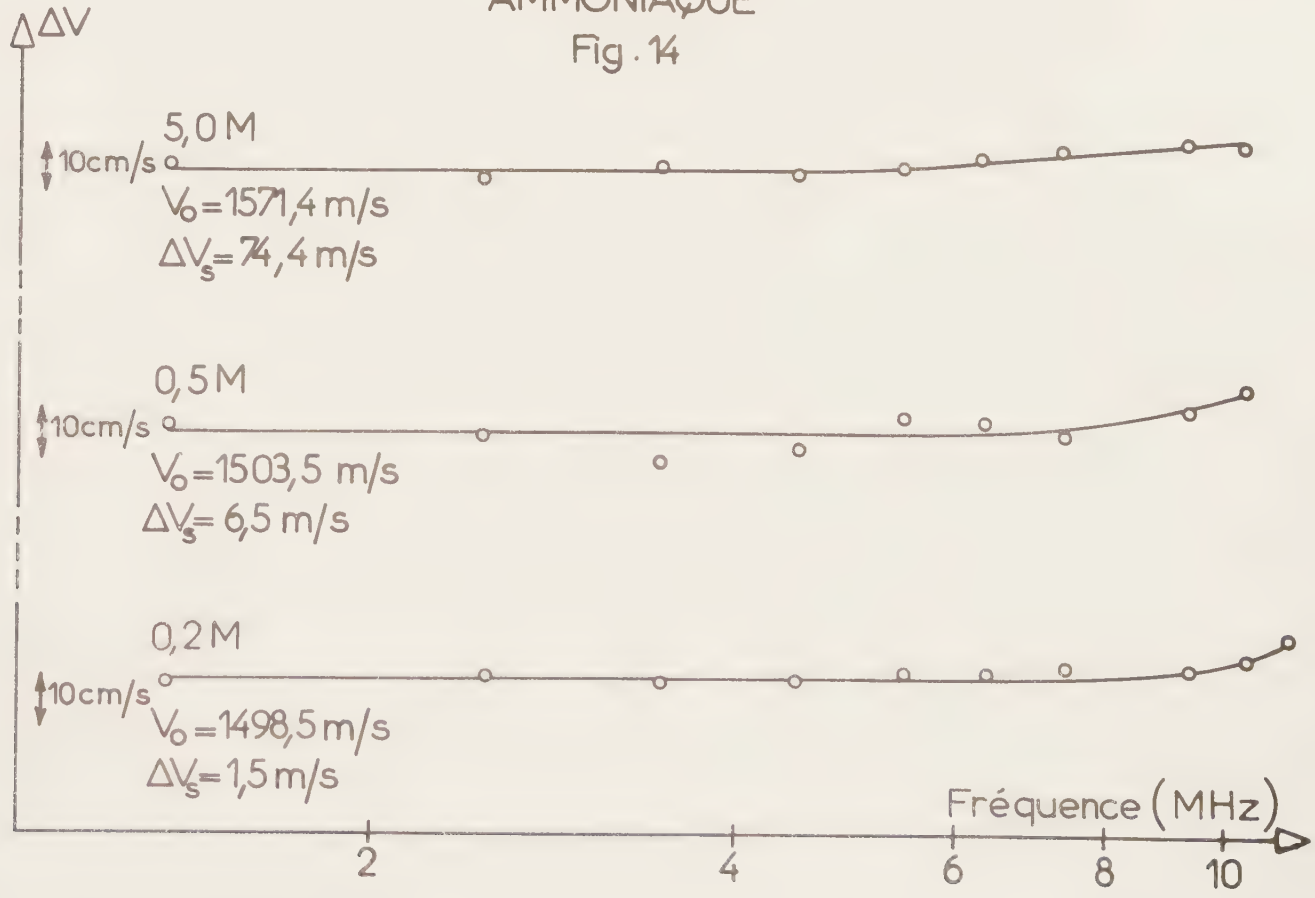
- Solutions d'ammoniaque.

D'après les mesures d'absorption de TAMM, KURTZE et KAISER [35], la fréquence de relaxation d'une solution d'ammoniaque croît de 26 MHz à 55 MHz, lorsque la concentration augmente de 0,5 M à 2,5 M. La fréquence de relaxation, ainsi d'ailleurs que l'amplitude de l'absorption, varient avec la racine carrée de la concentration ; ces variations sont d'après EIGEN [36], dues à la dissociation ionique de l'ammoniaque, et peuvent être décrites par les équations (14) et (15).

D'après les données d'absorption, la dispersion observée dans notre domaine limité de fréquence, devrait décroître quand la concentration augmente. Nos mesures de dispersion (cf. figure 14) confirment à cet

AMMONIAQUE

Fig . 14



égard celles d'absorption (cf. tableau 2a).

- Solutions de phosphate de sodium.

D'après des mesures d'absorption de KURTZE et TAMM (37) dans des solutions de phosphate de sodium, la fréquence de relaxation varie de 50 MHz pour une concentration de 0,01 M à environ 100 MHz pour une concentration de 0,1 M. Un calcul à partir de ces résultats (cf. tableau 2a) montre que dans le domaine de fréquence et de concentration que nous avons nous-mêmes étudié, la variation de vitesse doit être inférieure à 2 cm/s.

Nos mesures (cf. figure 15) sont en accord avec les valeurs prévues, calculées d'après l'absorption, pour des concentrations allant de 0,5 à 0,05 M.

Les résultats précédents sont par contre en contradiction avec des mesures de dispersion d'autres auteurs (34) qui ont trouvé, à l'aide d'un interféromètre muni d'un réflecteur de 18 mm de diamètre et d'un transducteur d'un diamètre utile de 15 mm (résonnant à 0,5 MHz), des dispersions d'amplitude considérable, de l'ordre de 100 cm/s entre 2,5 et 6,5 MHz. Le déplacement du réflecteur de cet interféromètre, à $\mp$ 0,001 mm près pour une course de l'ordre de 60 mm, permet une reproductibilité à un cm/s près de la mesure de la vitesse absolue. En fait, les courbes trouvées sont essentiellement dues à l'erreur provenant de la diffraction (cf. annexe III).

a)

	Concentration (M)	$(\alpha\lambda)_m \cdot 10^4$	$V_\infty - V_o$ (cm/s)	ΔV_N (cm/s) entre 1,5 et 10,5 MHz	
				calculé	observé
Ammoniaque	0,25	8,8 (35)	42,0	11,0	7
	0,50	12,6 (35)	60,0	10,0	10,0
	5,00	40 (35)	192,0	4,0	4,0
Phosphate de sodium	0,05	0,6 (37)	3,0	1,6	2
	0,50	2,7 (37)	12,0	1,0	2

b)

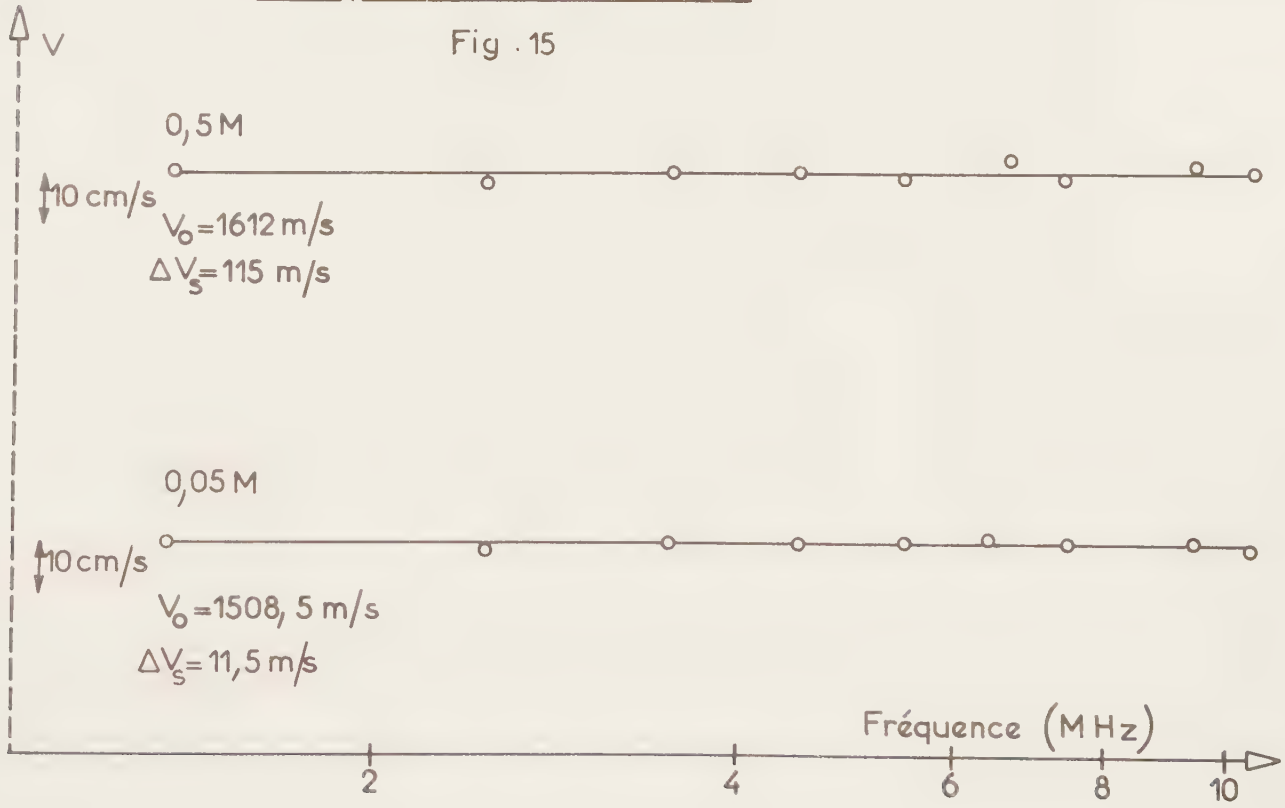
	Concentration	V_∞ calculé (38) (cm/s)	V_o observé (cm/s)	N_r calculé (38) MHz	N_r observé MHz
Hydrogéno-phosphate diammonique.	0,025	-	60	-	0,9
	0,05	53,0	80	4	1,5
	0,10	88	115	4	3,0
	0,20	154	175	6	5,3

Tableau 2

Comparaison de nos mesures de dispersion avec celles calculées d'après des mesures d'absorption.

Phosphate de Sodium

Fig . 15

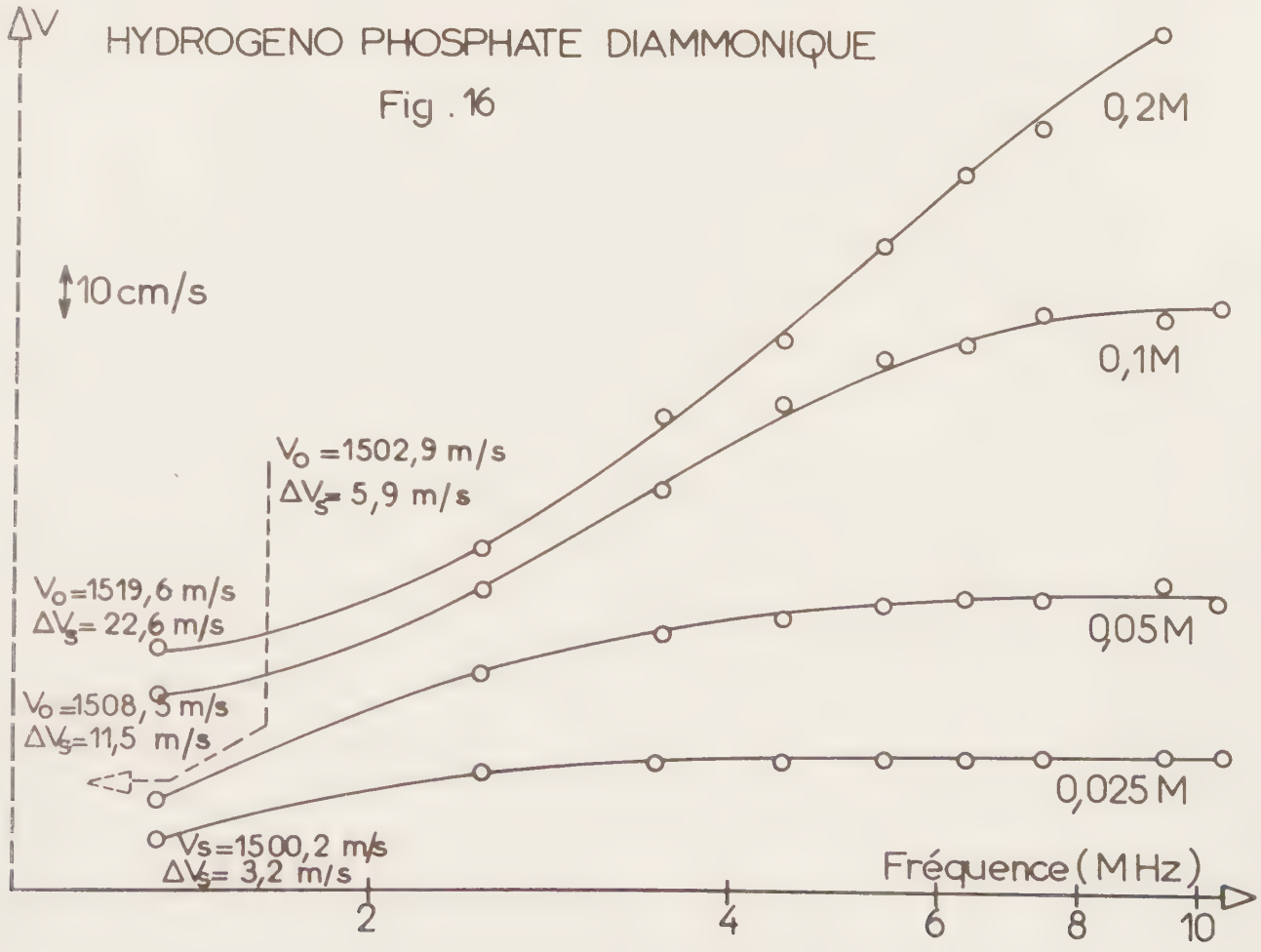


D'autre part,ces auteurs [34] présentent, parmi leurs résultats, des courbes de dispersion dites "anormales", pour des concentrations inférieures à 0,11 M, courbes ayant l'allure de dent de scie, quasi aléatoires.

- Solutions d'hydrogénophosphate diammonique.

L'absorption de ces solutions, mesurée par PANCHOLY et SAKSENA [38] à 30°C, indique que le phénomène de relaxation varie avec la concentration ; néanmoins, pour les concentrations faibles, les mesures précédentes ne sont plus assez précises et ne permettent pas de caractériser quantitivement la variation de N_r. Nos résultats sont résumés sur la figure 16.

Les fréquences et les amplitudes,déterminées d'après nos résultats par comparaison avec des courbes de relaxation à un seul temps, sont réunies dans le tableau 2b, dans lequel figurent aussi les résultats d'absorption. Ces dernières mesures, compte tenu de leur précision et du fait qu'elles ont été réalisées à température différente, ne sont pas incompatibles avec les nôtres ; nos mesures indiquent que l'amplitude de la dispersion (donc également $(\alpha\lambda)_m$) varie avec la racine carrée de la concentration (cf. figure 17a) tandis que la fréquenœ de relaxation varie (cf. figure 17b) linéairement avec la concentration.


ΔV
HYDROGENO PHOSPHATE DIAMMONIQUE
Fig . 16
10 cm/s
0,2M
0,1M
0,05M
0,025M
V₀ =1502,9 m/s
ΔVs= 5,9 m/s
V₀=1519,6 m/s
ΔVs= 22,6 m/s
V₀=1508,5 m/s
ΔVs=11,5 m/s
Vs=1500,2 m/s
ΔVs= 3,2 m/s
Fréquence (MHz)
2
4
6
8
10

Un essai d'interprétation antérieur de nos mesures de dispersion par le mécanisme d'hydrolyse [39] :

$$HPO_4^{--} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad (16)$$

doit être modifié pour la raison suivante. Le changement de volume calculé d'après l'équation (14) de l'ordre de 60 cm^3 par mole, est en effet beaucoup plus élevé que celui déduit de l'hydrolyse (16).

Par contre il est possible d'expliquer nos résultats par l'hydrolyse suivante :

$$PO_4^{---} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{--} + OH^- \quad K_h = 8{,}2.10^{-4} \qquad (17)$$

La constante d'hydrolyse K_h de cette réaction peut être calculée d'après celle de la dissociation de l'eau:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_e = 1{,}8.10^{-16}\,M \text{ [40]} \qquad (18)$$

et d'après la constante d'acidité de la réaction d'ionisation (troisième acidité de l'acide orthophosphorique):

$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons PO_4^{---} + H^+ \qquad K_a = 2{,}2.10^{-13}\,M \text{ [41]} \qquad (19).$$

Les valeurs des volumes molaires des oxyanions de leur côté peuvent être calculées d'après les formules indiquées par COUTURE et LEIDLER [42] en admettant que $V_{H^+} = -6$ cm^3 . On obtient ainsi $V_{PO_4^{---}} = 4$ cm^3 ; la valeur couramment admise [42] de $V_{HPO_4^{--}}$ est de l'ordre de 8 cm^3. La réaction de dissociation de l'eau (voir ci-dessus) s'accompagne d'un changement de volume de l'or-

dre de -23 cm^3 (3). Avec ces données le changement de volume dû à la réaction d'hydrolyse (19) est de l'ordre de 16 cm^3 (avec une erreur de l'ordre de ± 5cm^3).

Comparons ce résultat avec nos mesures ultrasonores. Dans ce qui suit, nous employons les formules (13), (14) et (15) dans lesquelles nous avons négligé les termes $\left(\frac{\partial \ln \gamma_\pm^2}{\partial \sigma}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial \ln \gamma_\pm^2}{\partial \ln \sigma}\right)_T$; ne connaissant pas les valeurs des différents coefficients d'activité, nous supposons que ces derniers sont tous égaux à l'unité.

D'après la valeur de $K_h = 8{,}2.10^{-4}$ nous avons calculé (cf. tableau 3) celles de σ ; le paramètre $\Omega c = \frac{\sigma(1-\sigma)c}{2-\sigma}$ varie sensiblement comme $(d\lambda)_m$ d'après l'équation (14) et σc varie comme N_r d'après l'équation (15). Le changement de volume calculé, de l'ordre de 20 cm^3 n'est pas incompatible avec la valeur estimée plus haut.

Nous avons représenté sur la figure 17a la pente ainsi calculée pour la variation de Ωc avec la concentration. L'accord avec les résultats expérimentaux est excellent dans ce cas. La variation de σc avec la concentration, reporté sur la figure 17b, est en moins bon accord avec les résultats de dispersion, probablement à cause du fait que le rapport $\gamma_\pm^2/\gamma^m$ (dans l'équation (15) n'est pas négligeable et varie avec la concentration.

C (M/ℓ)	0,025	0,05	0,10	0,20
σ	0,165	0,120	0,086	0,062
$\Omega \cdot 10^2$	7,52	5,62	4,13	3,00
ΩC (M) $\cdot 10^3$	1,88	2,81	4,13	6,00
σ C $\cdot 10^3$ (M)	4,13	6,00	8,65	12,4
Δv_o ($cm^3 M^{-1}$)	21,9	20,6	20,4	20,9
k_{-1} ($M sec^{-1}$) $\cdot 10^{-8}$	2,17	2,16	3,47	4,27
k_1 (sec^{-1}) $\cdot 10^{-5}$	1,78	1,77	2,84	3,50

Tableau 3

Valeurs des paramètres intervenant dans la réaction d'hydrolyse de l'hydrogénophosphate diammonique. (cf. réaction 17)

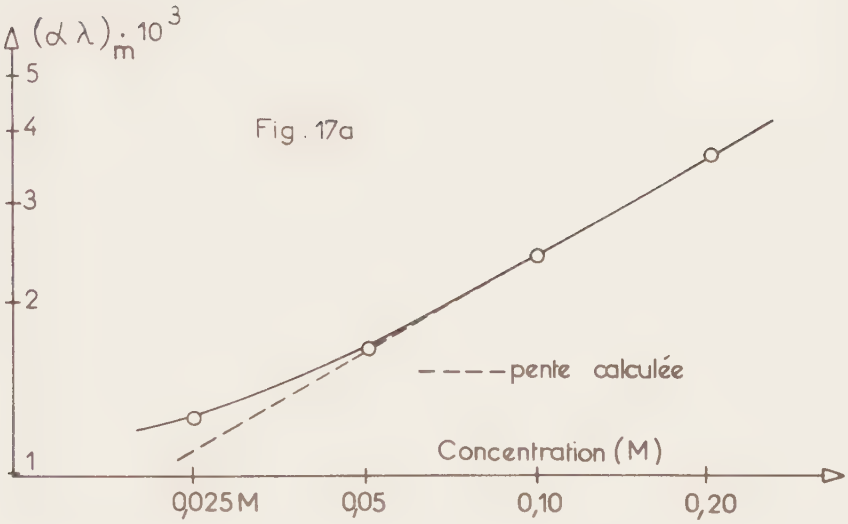


Fig. 17a

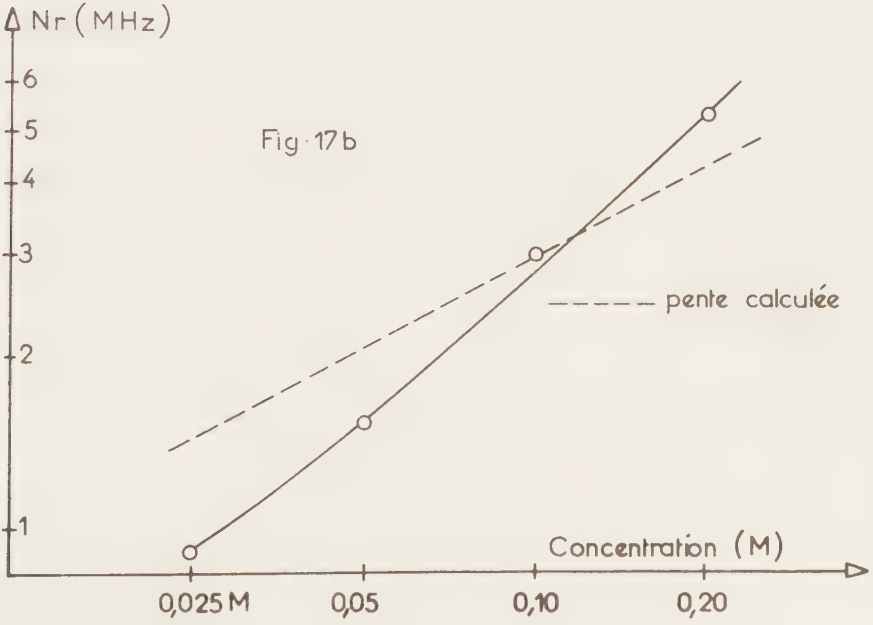


Fig. 17b

2) Solutions aqueuses d'acétates

a) Discussion des résultats connus d'absorption

La première observation d'une relaxation ultrasonore dans les solutions d'électrolytes a été faite en 1939 par BAZULIN dans une solution d'acétate de zinc.

Les résultats d'absorption actuellement connus ne sont pas toujours en accord entre eux. Nous avons fait figurer dans le tableau 4, pour les produits que nous avons nous-mêmes étudiés en dispersion, les valeurs approximatives des fréquences de relaxation mesurées par d'autres auteurs en absorption. Certaines mesures, signalées par un astérisque dans le tableau 4, sont reproduites sur les figures 18a à 18j.

L'existence d'au moins une relaxation dans les acétates divalents n'est pas mise en doute ; par contre certaines mesures fournissant une relaxation (et parfois deux) dans les acétates monovalents sont en contradiction avec des considérations de STUEHR et YAEGER [3]. D'après ces auteurs le modèle d'EIGEN (cf. figure 12) appliqué avec succès par EIGEN et TAMM [2] à l'interprétation des électrolytes divalents, est aussi applicable aux acétates divalents.

Pour ces derniers produits, la probabilité d'association au sens de BJERRUM [43] de deux ions de signe opposé, est telle que la distance moyenne de ces ions soit

Domaine de fréquence	Acétate de zinc	Acétate de cuivre	Acétate de calcium	Acétate de cadmium	Acétate de potassium	Acétate de magnésium	Acétate de sodium	Acétate d'ammonium
4-40MHz [46]	7*	15						
5-40MHz [47]	7	16						
0,5-25MHz [2]			20-30					
7-45MHz [45]		18			<10*		<10*	
2-26MHz [44]	10*		6* et 20*	2et16*	7et20	8*	7* et 20*	8 et 20
4-40MHz [48]	7*	15-20						
0,2- 1MHz [49]							pas de relaxation	
4-26MHz [50]	5 - 6							
1,5-11,5MHz [+]	5±0,5	12($\pm^{3}_{1}$)	20	13($\pm^{3}_{1}$)	..pas....de....relaxation....			

Tableau 4

Fréquences de relaxation (en MHz) obtenues par d'autres auteurs en absorption comparées à celles obtenues en dispersion (+) . Certains résultats d'absorption (*) sont représentés sur la figure 18.

Solutions aqueuses d'acétates

Résultats d'absorption d'autres auteurs.

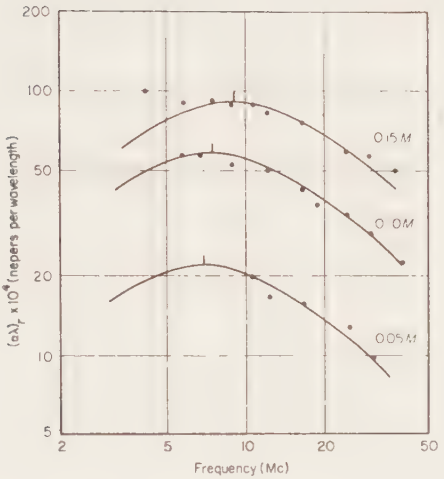


Fig.18a Acétate de zinc (46)

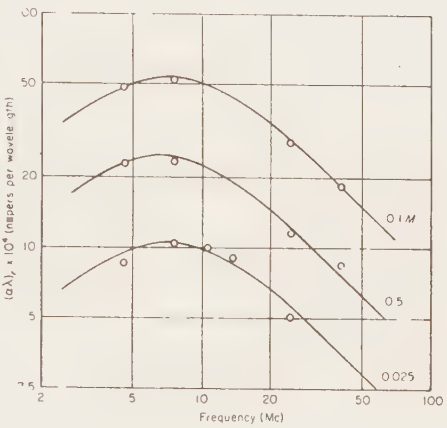


Fig.18b Acétate de zinc (48)

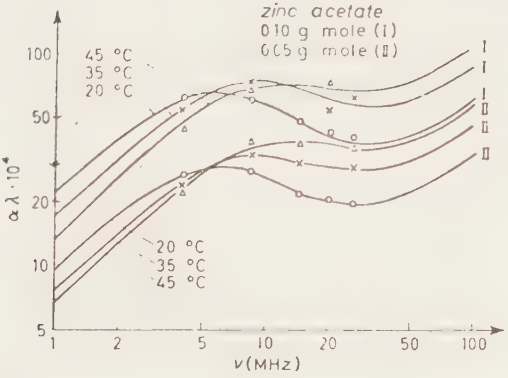


Fig.18c Acétate de zinc (50)

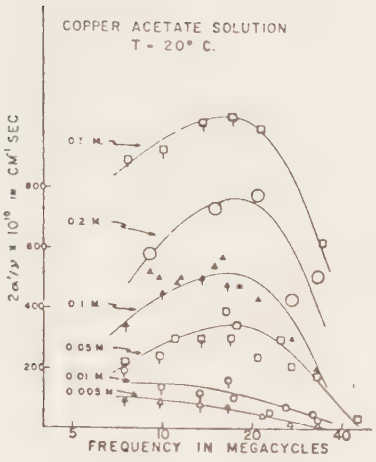


Fig.18d Acétate de cuivre (45)

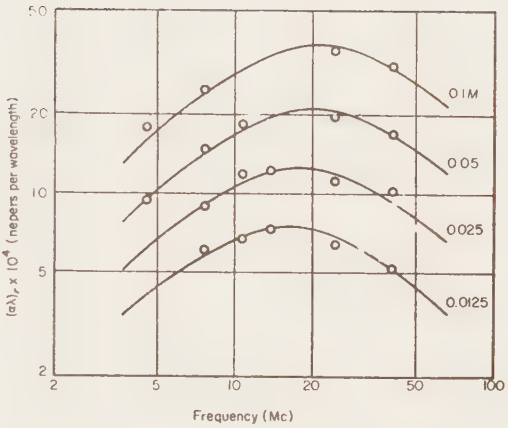


Fig.18e Acétate de cuivre (48)

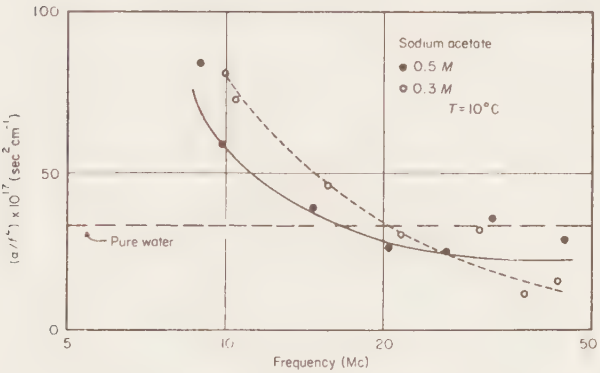


Fig.18f
Acétate de sodium (45)

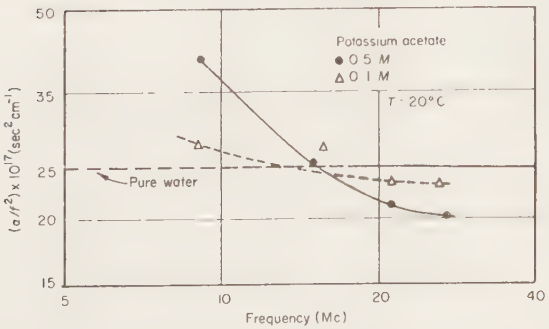


Fig.18g
Acétate
de potassium (45)

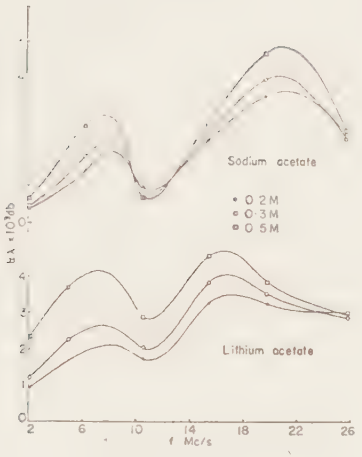


Fig.18h

Acétate de sodium et de lithium (44)

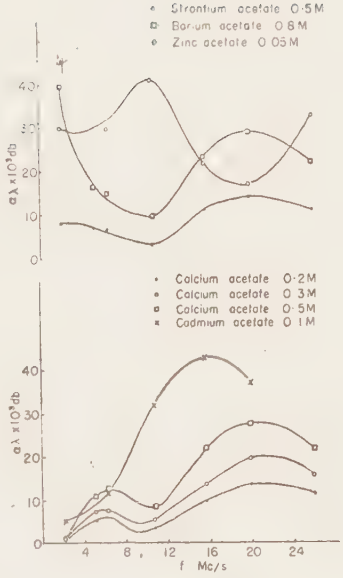


Fig.18i

Quelques acétates divalents (44)

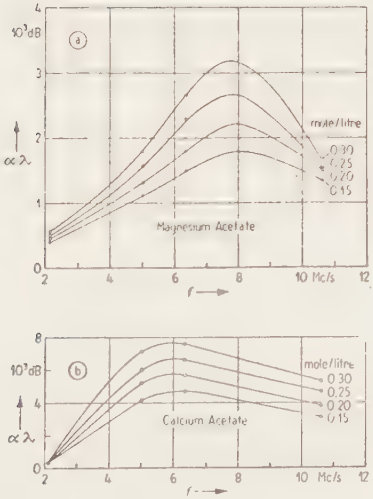


Fig.18j

Acétates de magnésium et de calcium (44)

faible ; de ce fait, un déplacement des molécules d'eau a lieu conformément aux équations (11) et (12), et l'on doit s'attendre à ce qu'il entraîne une relaxation.

Par contre, pour les acétates monovalents, la distance moyenne des ions au sens de BJERRUM est grande ; il n'y a plus déplacement de molécules d'eau fixées sur les ions.

b) Etude de solutions d'acétates par mesure différentielle des vitesses de propagation d'ultrasons. Comparaison avec les résultats d'absorption.

Nos mesures ont été réalisées à 24,05°C environ à l'aide de la deuxième méthode avec une précision de l'ordre de ±0,5 cm/s dans le domaine de fréquence allant de 1,5 à 11,5 MHz. La précision relative sur la mesure de ΔV_s (cf. Intr.2) est de l'ordre de 1%.

α) Acétates monovalents

Malgré des valeurs de ΔV importantes (cf. tableau 5) nous n'avons pas observé de dispersion pour les quatre acétates étudiés (cf. figure 19).

Nos résultats sont en contradiction avec ceux de KRISHNAMURTHI et SURYANARAYANA [44], qui ont observé deux relaxations dans l'acétate de sodium et une relaxation dans les acétates de magnésium (cf. figure 18 h et j), ainsi qu'avec les résultats de BARRET, BEYER et McNAMARA

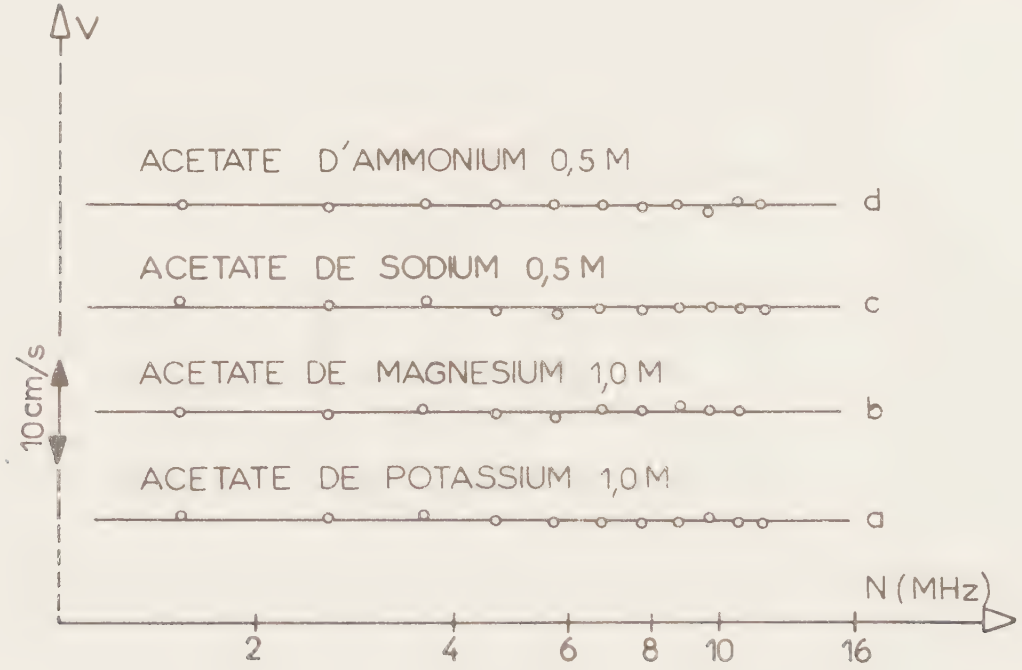

V
ACETATE D'AMMONIUM 0,5 M
d
ACETATE DE SODIUM 0,5 M
c
ACETATE DE MAGNESIUM 1,0 M
b
ACETATE DE POTASSIUM 1,0 M
a
10 cm/s
N (MHz)
2
4
6
8
10
16

Fig. 19

	Acétate de potassium	Acétate de magnésium	Acétate de sodium	Acétate d'ammonium
C(mole litre^{-1})	1,0	1,0	0,50	0,50
ΔV_s(ms^{-1})	82,0	152,0	47,2	34,4
V_s(ms^{-1})	1576,3	1646,4	1541,5	1528,7

Tableau 5

Valeurs des concentrations, des différences de vitesses de propagation ΔV et des vitesses de propagation des ultrasons pour les quatre acétates monovalents étudiés.

(45) qui ont mesuré une variation de l'absorption dans les acétates de sodium et de potassium (cf. figure 18 f et g). Les amplitudes mesurées en absorption devraient donner lieu à des dispersions se chiffrant en dizaines de cm/s, alors que nos mesures n'indiquent, à 1cm/s près, aucune dispersion.

L'absorption d'une solution 1,0 M d'acétate de sodium a été mesurée entre 0,2 et 1 MHz par VERMA et YEAGER (3) par une méthode de résonance, et à la précision des mesures (∓10%), la valeur trouvée est la même que celle de l'eau pure ; ces résultats sont en accord avec les nôtres.

β) Acétates divalents

Pour les quatre acétates divalents étudiés, à l'exception d'un point expérimental pour l'acétate de cuivre, nos résultats sont en accord avec un processus de relaxation à un seul temps. Les courbes des figures 20, 21 et 22 ont été tracées d'après une méthode de moindres carrés ; le tableau 6 résume les différents résultats obtenus.

- Acétate de zinc.

L'acétate de zinc fournit une dispersion d'amplitude considérable, de l'ordre de 28 m/s par mole, alors que ΔV_s, différence de vitesse de propagation des

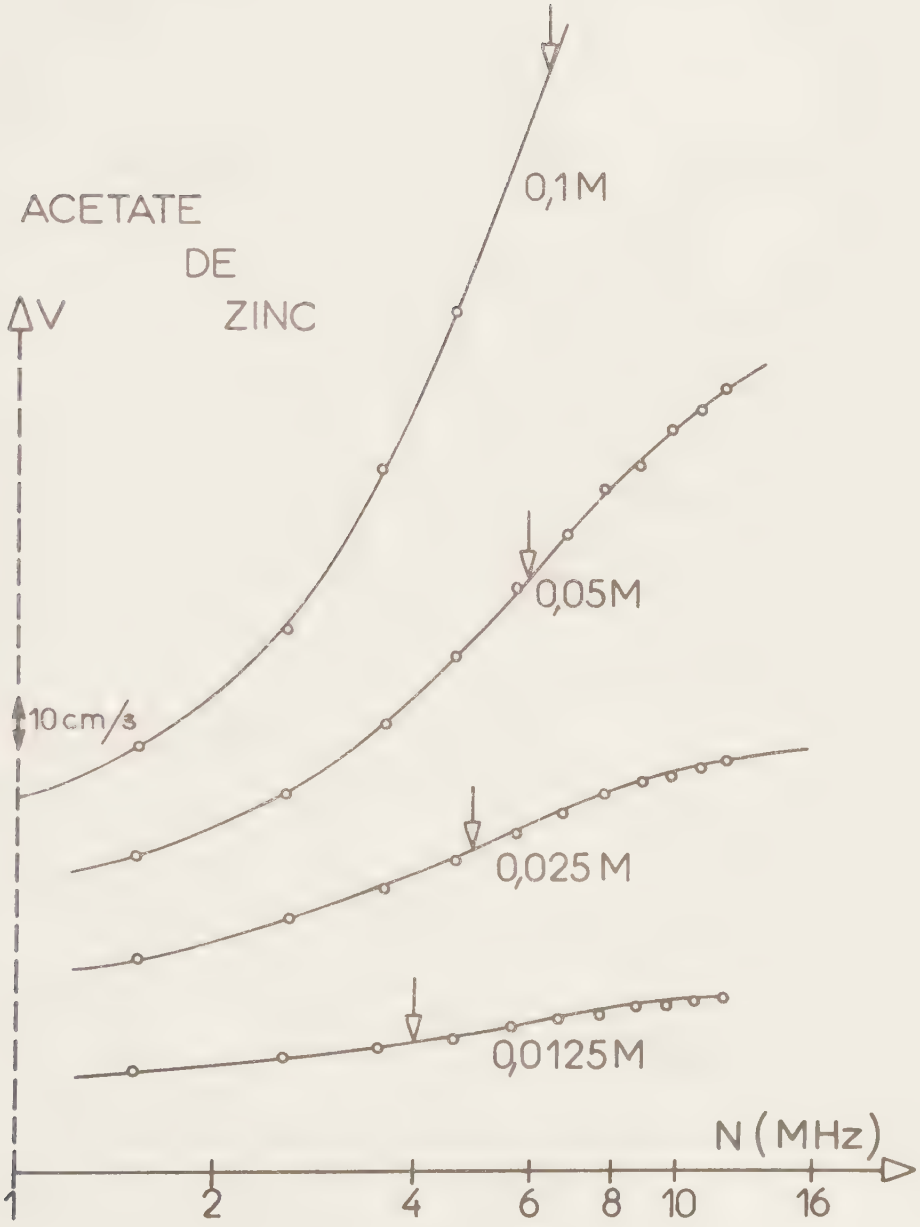
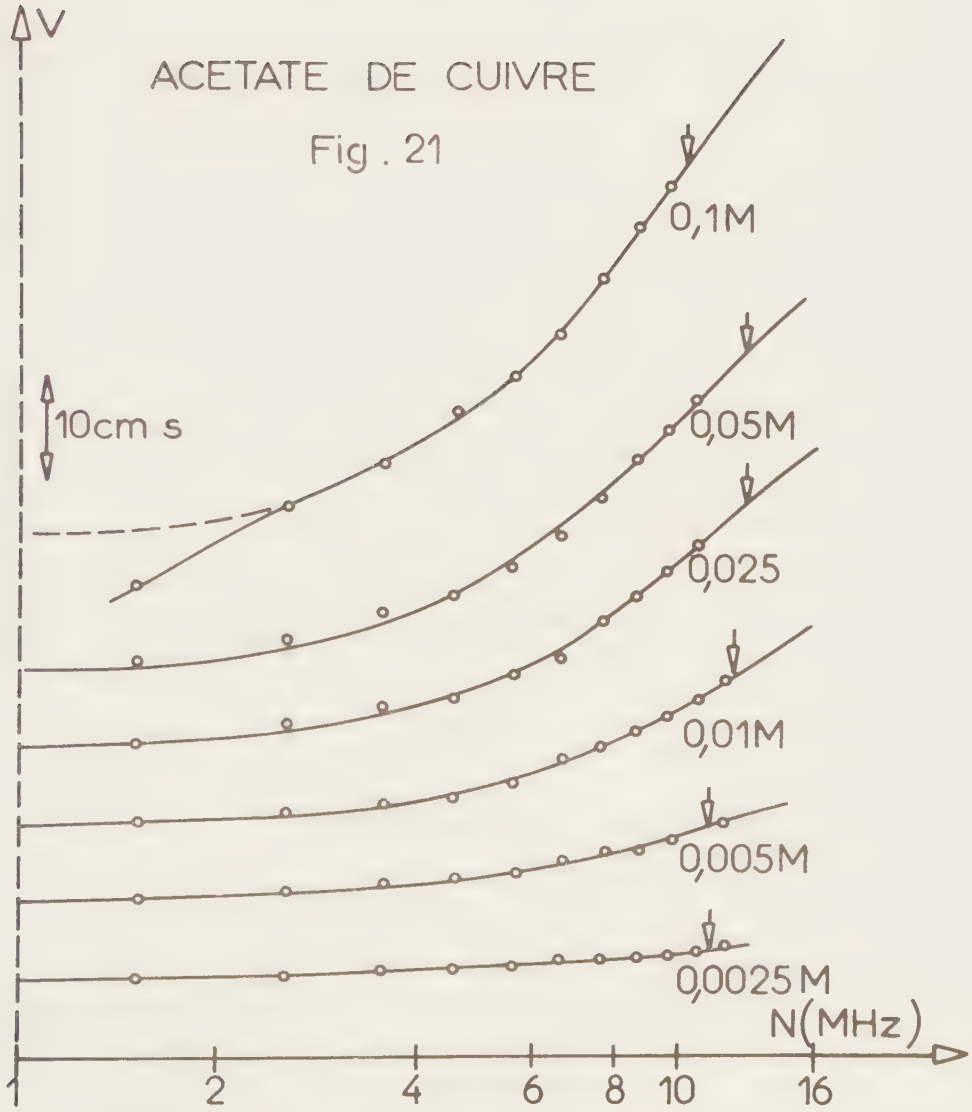

ACETATE
DE
ZINC
ΔV
0,1M
0,05M
0,025 M
0,0125M
10 cm/s
N (MHz)
1
2
4
6
8
10
16

Fig. 20


V
ACETATE DE CUIVRE
Fig . 21
0,1M
10cm s
0,05M
0,025
0,01M
0,005M
0,0025 M
N(MHz)
1
2
4
6
8
10
16

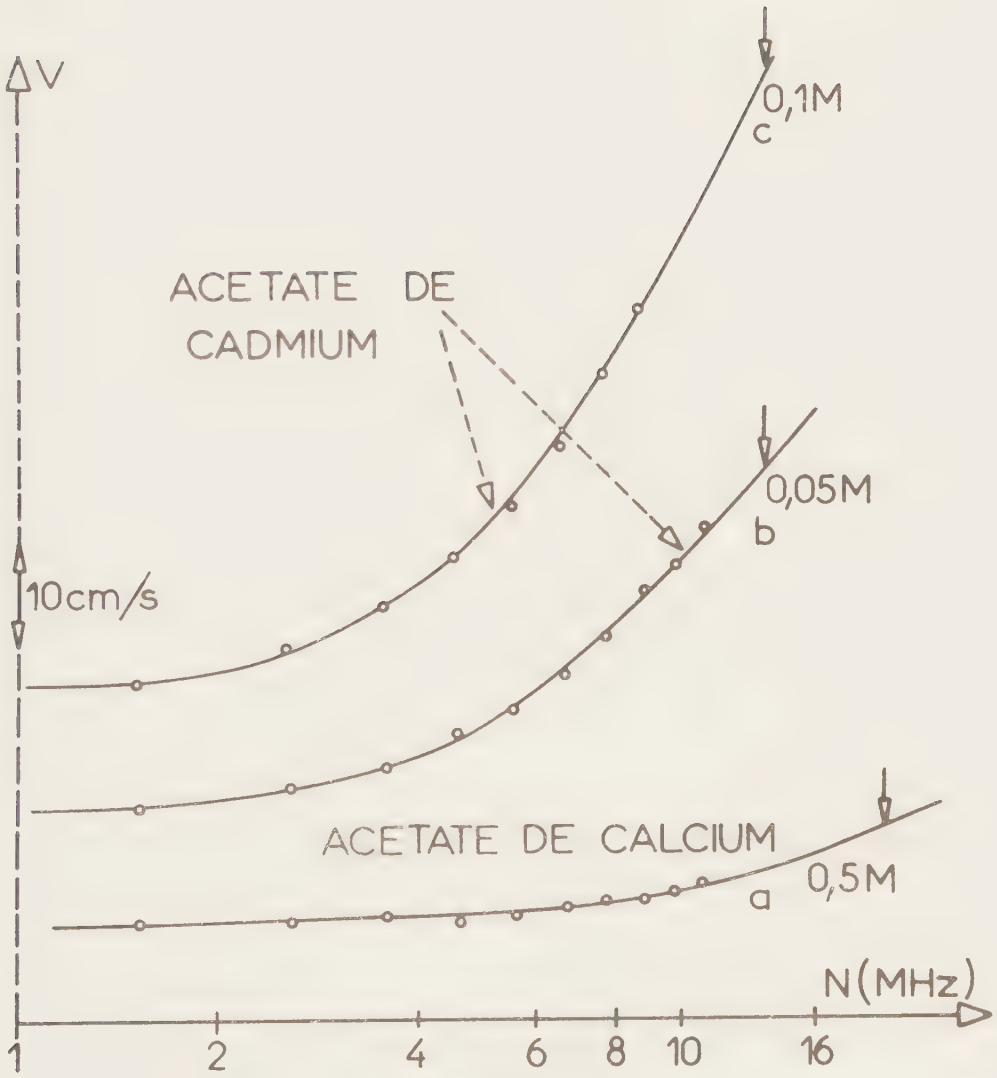

V
0,1M
c
ACETATE DE
CADMIUM
0,05M
b
10cm/s
ACETATE DE CALCIUM
0,5M
a
N(MHz)
1
2
4
6
8
10
16

Fig. 22

	C (mole litre^{-1})	ΔV_s (ms^{-1})	δV (ms^{-1})	N_r (MHz)	$10^4 \frac{\delta V}{V_o}$
Acétate de zinc	0,0125	1,68	0,18	4,0	1,2
	0,025	2,65	0,48	4,8	3,2
	0,05	4,21	1,26	5,8	8,4
	0,1	7,55	2,80	6,3	18,6
Acétate de cuivre	0,0025	0,28	0,04	~11	0,27
	0,005	0,60	0,11	≈11	0,73
	0,01	0,82	0,27	12	1,8
	0,025	1,87	0,46	12,5	3,1
	0,05	3,18	0,61	12,6	4,1
	0,1	6,05	0,75	~11	5,0
Acétate de calcium	0,5	58,9	0,20	~20	1,28
Acétate de cadmium	0,05	2,84	0,70	13,3	4,7
	0,1	4,40	1,28	13,6	8,5

Tableau 6

Résultats concernant les acétates divalents.

ultrasons entre la solution et l'eau pure, est de l'ordre de 75m/s par mole.

La fréquence de relaxation et l'amplitude de la dispersion varient avec la concentration C. En portant les résultats en coordonnées logarithmiques, on constate que δV varie comme $C^{1,5}$ et que N_r varie comme $C^{0,3}$ environ. La variation de N_r avec la concentration apparaît dans les mesures de BAZULIN (cf. figure 18a) mais pas dans celles plus récentes de MAASS (cf. figure 18 b).

A l'aide des formules (7) et (8) nous avons calculé à partir de nos résultats de dispersion les valeurs de A et de $\alpha\lambda)_m$ (cf. tableau 7). Les résultats d'absorption proviennent d'estimations que nous avons nous-mêmes faites sur les figures 18 a, b, c et i, et concordent avec nos mesures de dispersion. Il faut signaler que dans ce cas la valeur élevée de A, de l'ordre de $1230.10^{-17} cm^{-1} s^2$, est favorable aux mesures précises de l'absorption.

- Acétate de cuivre.

Pour l'acétate de cuivre la dispersion est de l'ordre de 7,5 m/s par mole, valeur plus faible que celle obtenue pour l'acétate de zinc ; la valeur de ΔV_s est néanmoins de l'ordre de 60 m/s par mole.

D'après nos résultats, à la précision près des mesures, la fréquence de relaxation ne dépend pas de la concentration. Nos valeurs de N_r, de l'ordre de 12 MHz,

	C(mole litre^{-1})	d'après nos mesures de dispersion $10^{17}\Delta\tau$ (cm^{-1}s^{4})	$10^{3}(\alpha\lambda)_{m}$	$10^{3}(\alpha\lambda)_{m}$ d'après les mesures d'absorption d'autres auteurs.				
Acétate de zinc	0,0125	126	0,87					
	0,025	281	1,91				≈1,1 (48)	
	0,05	605	2,96			≈2,5 (44)	≈2,3 (48)	≈3 (50)
	0,1	1330	5,84	≈6,0 (46)			≈5,5 (48)	≈6 (50)
Acétate de cuivre	0,0025	10	0,84					
	0,005	28	0,93		≈0,7 (45)			
	0,01	63	0,97		≈1,1 (45)		≈0,7 (48)	
	0,025	104	0,97				≈1,2 (48)	
	0,05	155	1,28		≈2,1 (45)		≈2,2 (48)	
	0,1	190	1,57		≈3,8 (45)		≈4,0 (48)	

Tableau 7

Comparaison de nos résultats de dispersion avec des résultats d'absorption d'autres auteurs pour les acétates de zinc et de cuivre. Ces derniers résultats sont estimés d'après des graphiques.

sont plus faibles que celles qui résultent des résultats de MAASS (cf. figure 18 e). Les résultats de BARRET, BEYER et McNAMARA (cf. figure 18 d) semblent trop peu précis pour situer N_r avec sureté.

La comparaison des valeurs de $(\alpha\lambda)_m$ provenant des mesures de dispersion et d'absorption est faite dans le tableau 7. La faible valeur de A, de l'ordre de 190. 10^{-17} $cm^{-1}s^2$, ne permet pas, dans ce cas, de mesures d'absorption précises.

- Acétate de cadmium.

La fréquence de relaxation résultant des mesures de dispersion est de l'ordre de 14 MHz, se situe en dehors de notre domaine de mesure. Néanmoins, dans l'hypothèse d'une relaxation unique, on dispose de la moitié de la courbe environ (cf. figure 22) et l'on peut encore déterminer les paramètres N_r et δ V avec précision.

Les seuls résultats connus d'absorption concernant ce produit (cf. figure 18 i) indiquent une relaxation aux environs de 16 MHz, mais les amplitudes d'absorption sont entachées d'une erreur systématique trop importante pour permettre une comparaison valable avec nos mesures.

- Acétate de calcium.

La dispersion de ces solutions est très faible, de

l'ordre de 20 cm/s ; la fréquence de relaxation se situe aux environs de 20 MHz. Dans ce cas, d'après l'équation (7), l'absorption ne varie que très peu, mais a été néanmoins décelée par les mesures de KURTZE et TAMM [37].

c) Conclusion

Pour les produits étudiés nos mesures indiquent :

- une relaxation dans les acétates divalents.
- l'absence de relaxation dans les acétates monovalents.

Nos mesures confirment donc les prévisions de STUEHR et YEAGER [3].

En éliminant les deux séries de mesures visiblement éronnées [44][45], on note un accord, à la précision des mesures près, des fréquences de relaxations déterminées en absorption et en dispersion.

Par contre, l'accord entre les amplitudes des relaxations d'absorption et de vitesse n'est réalisé que pour l'acétate de zinc, probablement à cause de la grande absorption facilement mesurable de ces solutions.

C. Confrontation de mesures ultrasonores avec les équations limites de la théorie de DEBYE et HUCKEL.

Dans ce paragraphe, nous étudions la variation, à fréquence fixe, de la vitesse de propagation des ultrasons en fonction de la concentration, dans des solutions très diluées d'électrolytes.

Nos mesures, réalisées à plus faible concentration et avec plus de précision que celles connues, sont confrontées avec les équations limites de la théorie de DEBYE et HUCKEL.

1. Rappel de quelques formules

Dans ce qui suit nous utilisons les notations de HARNED et OWEN [51], nous employons les unités C.G.S. et exprimons les concentrations C en mole/litre.

D'une façon générale, les propriétés molaires apparentes des solutions d'électrolytes peuvent être représentées par :

$$\phi_x = \frac{1000}{C}(x - x_o) + x_o \phi_v \qquad (18)$$

où ϕ_v est le volume molaire apparent de la solution.

L'indice X peut représenter la compressibilité K, l'expansibilité thermique E, les chaleurs spécifiques C_p et C_v (à pression et à volume constant) et la masse moléculaire M, c'est-à-dire :

$$X = K, E, C_p, C_v, M. \qquad (19)$$

X_1 et X_2 se rapportent alors respectivement aux molécules d'espèce 1 (le solvant) ou d'espèce 2 (le soluté).

Aux différentes valeurs données par (19) correspondent, dans l'ordre, les coefficients (de compressibilité, d'expansibilité etc...)

$$x = \beta, \alpha, C_p.d, C_v.d, d \qquad (20)$$

relatifs à la solution ; on désigne par x_o les valeurs correspondantes du solvant pur. Dans le domaine de concentration pour lequel l'équation :

$$\phi_x = \phi_x^\circ + S_x C^{1/2} \qquad (21)$$

est valable on a :

$$\frac{x - x_o}{c} = A_x + B_x C^{1/2} \qquad (22)$$

Les constantes A_x et B_x peuvent être calculées à partir des constantes ϕ_x° et S_x, à partir des formules :

$$1000\, A_x = \phi_x^\circ - x_o \phi_v^\circ \qquad (23)$$

et

$$1000\, B_x = S_x - x_o S_v \qquad (24)$$

D'après la théorie de DEBYE et HUCKEL, pour les faibles concentrations, les propriétés molaires partielles du soluté, définies par :

$$\overline{X}_2 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{n_1} \qquad (25)$$

où n_1 et n_2 sont les nombres de moles de solvant et de soluté respectivement; obéissent à des équations limites de la forme :

$$\overline{X}_2 = \overline{X}_2^\circ + \varphi_X C^{1/2} \qquad (26)$$

L'équation (26), résultant de la théorie, peut être comparée à l'équation (21) donnée par l'expérience, en vertu de l'identité, valable à concentration nulle :

$$\overline{X}_2^\circ \equiv \phi_X^\circ \qquad (27)$$

Les pentes limites théoriques φ_X ne sont estimées à l'heure actuelle, que très approximativement. Ces pentes contiennent en effet des termes mal connus, entre autres des dérivées, par rapport à la pression, des constantes diélectriques et des diamètres des ions [51].

En 1952, BARNARTT [52] a montré que la vitesse de propagation du son variait suivant l'équation :

$$\frac{V - V_o}{C} = A_u + B_u C^{1/2} \qquad (28)$$

avec

$$A_u = \frac{V_o}{2000}\left(2\phi_V^\circ - \frac{\phi_{KS}^\circ}{\beta_{oS}} - \frac{M_2}{d_o}\right) \qquad (29)$$

et

$$B_u = \frac{V_o}{2000}\left(2S_V - \frac{S_{KS}}{\beta_{oS}}\right) \qquad (30)$$

Pour calculer ϕ_K° à partir des données ultrasonores,

il est nécessaire de connaître la différence des coefficients de compressibilité isotherme et adiabatique :

$$\delta = \beta - \beta_s \qquad (31)$$

donnée par la formule thermodynamique :

$$\delta = 0{,}0239\,\alpha^2\,T/\zeta \qquad (31a)$$

où α est le coefficient d'expansion thermique de la solution, T la température absolue et $\zeta = C_p.d.$

Avec ces notations les formules (29) et (30) deviennent :

$$A_u = -\frac{V_o}{2}\left(A_\beta/\beta_{os} - A_\delta/\beta_{os} + A_d/d_o\right) \qquad (29a)$$

et

$$B_u = -\frac{V_o}{2}\left(B_\beta/\beta_{os} - B_\delta/\beta_{os} + B_d/d_o\right) \qquad (30a)$$

où

$$A_\delta = \frac{\delta_o}{1000}\cdot 2\left(\frac{\phi_E^\circ - 2\phi_V^\circ}{\alpha_o} - \frac{\phi_{Cp} - \alpha_o\phi_V^\circ}{\zeta_o}\right) \qquad (32)$$

D'après ces données on obtient :

$$\phi_K^\circ = \phi_{KS}^\circ + \delta_o\,\phi_V^\circ + \delta_o\left(2000\,A_\alpha/\alpha_o - 1000A_\delta/\zeta_o\right) \qquad (33)$$

ou encore, en faisant intervenir explicitement les termes provenant de mesures ultrasonores :

$$\phi_K^\circ = 1000A_\delta + \delta_o\,\phi_V^\circ + \beta_{os}\left(2\,\phi_V^\circ - M_\alpha/d_o - 2000A_u/V_o\right) \qquad (33a)$$

2. Mesures de la variation de la vitesse de propagation des ultrasons en fonction de la concentration dans ces solutions d'électrolytes.

a) Rappel de résultats d'autres auteurs.

BARNARTT [52] a été le premier à utiliser une relation de la forme (28) qu'il a appliquée aux mesures de FREYER [53] et de WEISSLER et Del GROSSO [54], réalisées à concentration élevée, de l'ordre de 0,3 à 4 M ; on peut noter que ces résultats expérimentaux montrent une variation de $\frac{\Delta V}{C}$ avec $C^{1/2}$ dans tout le domaine de concentration.

Les premières mesures très précises ont été réalisées par OWEN et SIMONS [55] puis par OWEN et KRONICK [56] avec un interféromètre permettant une reproductibilité de ∓ 2 cm/s.

Des mesures différentielles ont été réalisées à ∓ 1 cm/s près par KAULGUD [30] [31] avec la technique différentielle mise au point par SCHAAFFS et KALWEIT [32] ; les mesures sont exploitables pour des concentrations faibles, allant jusqu'à 0,01 M.

Récemment GARNSEY, BOE, MAHONEY et LITOVITZ [29] ont publié des résultats réalisés avec la méthode dite "Sing-around" (cf. Introd. 4.c); la précision effective des mesures de vitesse, d'après les courbes présentées, est de l'ordre de $\mp$ 5 mm/s.

b) Résultats de mesures réalisées avec la technique différentielle.

Nous avons étudié les cinq électrolytes suivants : KBr, NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ et Na_2SO_4. Les mesures de vitesse sont réalisées avec une précision de $\mp$0,2 mm/s (cf. I. B.3) pour des ΔV très faibles (de l'ordre de 1 cm/s) et à environ $\mp$0,1%, en valeur relative, pour des ΔV élevés (de l'ordre de 10 cm/s) ; dans ce dernier cas l'erreur la plus importante provient de l'imprécision de l'étalonnage des lignes à retard (cf. annexe IV).

Les concentrations des solutions ont été déterminées par des mesures gravimétriques de la manière suivante. Au départ, la cellule de mesure contient de l'eau pure à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée d'électrolyte, en utilisant un compte goutte que l'on pèse avant et après usage ; on peut alors calculer la concentration avec une précision supérieure à celle obtenue par volumétrie, si l'on tient compte dans le calcul des volumes à partir des masses de la formule (22) relative aux variations des masses spécifiques avec la concentration.

Dans le cas le plus défavorable, pour la concentration la plus faible, la méthode précédente permet de déterminer la concentration avec une précision relative de $\mp$0,5% ; cette erreur est bien plus faible que celle commise lors de la mesure de ΔV.

Dans tout le domaine de concentration étudié, allant de 0,0005 M à 0,05 M, nos mesures sont compatibles avec l'équation (28); les droites représentées sur la figure 23 proviennent d'une méthode de moindres carrés qui donne les valeurs de A_u et de B_u (cf. tableau 8a).

3. Exploitation des mesures

a) Comparaison avec les valeurs A_u et B_u obtenues par d'autres auteurs.

- Valeurs de A_u.

Nous donnons dans le tableau 8a les valeurs de A_u provenant de mesures d'autres auteurs . Si l'on compare les valeurs obtenues par les mesures les plus précises [29] à nos valeurs, on constate qu'il n'y a pas accord, si l'on tient compte des domaines d'erreur indiqués.

- Valeurs de B_u

L'estimation de B_u a été faite par d'autres auteurs [31][55][56] avec une erreur en général très importante. Nos valeurs de B_u sont par contre suffisamment précises pour que nous puissions estimer l'erreur commise ; nos valeurs pour NaCl et KBr sont en accord, aux erreurs près, avec celles de OWEN et SIMONS [56] (cf. tableau 8a).

b) Comparaison des valeurs de B_u avec des valeurs calculées d'après les équations limites provenant de la théorie de DEBYE et HUCKEL.

	A_u ($ms^{-1}mole^{-1}litre^{-1}$) d'après					B_u ($ms^{-1}mole^{-3/2}litre^{-3/2}$)			
	(55)	(56)	(31)	(29)	nos mesures	(56)	d'après nos mesures	Valeur théorique (cf. tableau 7b)	d'après des mesures de S_k et S_v (cf. tableau 7c)
KBr		20,8	19,1		20,1±0,1	-5,2	- 4,4±0,5	-13 à - 19	-10,8
NaCl	64,5	64,6	64	66,0±0,7	64,7±0,3	-3,1	- 3,4±1,7	-13 à - 19	-12,0
$MgCl_2$			104		121,0±0,6		-17,5±5,5	-67 à -101	
$MgSO_4$			142	148,0±2,0	155,3±0,8		-108,0±4,0	-101 à -154	
Na_2SO_4			171	186,0±2,0	174,4±0,9		-48,3±4,5	-67 à -101	-60,5

Tableau 8 a

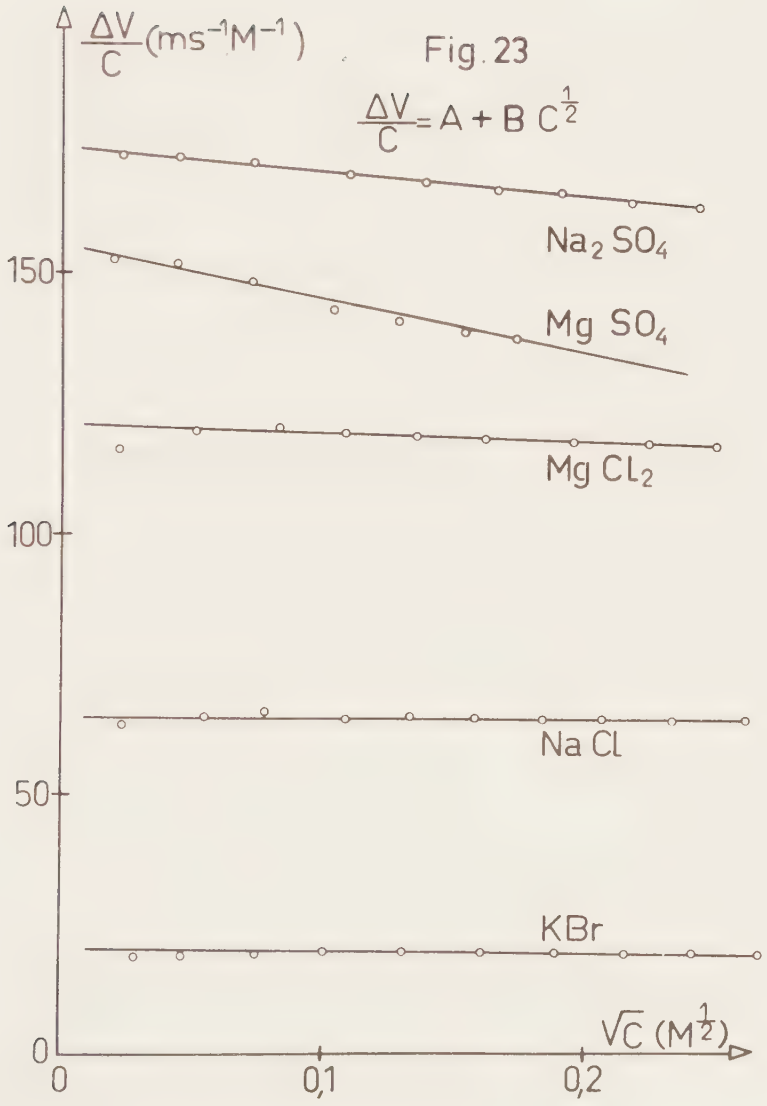
Valeurs de A_u et de B_u.

Electrolyte	φ_V (51) ($cm^3 mole^{-3/2} litre^{1/2}$)	$\varphi_K . 10^3$ (51) ($cm^3 mole^{-3/2} litre^{1/2} bar^{-1}$)	B_u théorique ($ms^{-1} mole^{-3/2} litre^{-3/2}$)	B_u théorique d'après KAULGUD
1 - 1	3,8	1,5	- 19	- 13
1 - 2	19,7	7,8	-101	- 67
2 - 2	30,4	12,0	-154	-101

Tableau 8 b. Valeurs théoriques de B_u.

	S_V ($cm^3 mole^{-3/2} litre^{1/2}$)	$S_K . 10^4$ ($cm^3 mole^{-3/2} litre^{1/2} bar^{-1}$)	concentration
KBr	1,93 (57)	8,2 (60)	0,6 - 1M
NaCl	2,15 (57)	9,1 (60)	0,6 - 2M
Na_2SO_4	12,1 (58)	47,6 (59)	0,1 - 2,5M

Tableau 8 c. Valeurs expérimentales de S_v et S_k.


ΔV/C (ms⁻¹M⁻¹)
Fig. 23
ΔV/C = A + B C^½
Na₂ SO₄
Mg SO₄
Mg Cl₂
Na Cl
KBr
150
100
50
0
√C (M^½)
0
0,1
0,2

Nous appelons valeurs théoriques les valeurs de B_u calculées à l'aide de la formule (30), d'après les valeurs théoriques de ϕ°_v et ϕ°_{ks} déterminées à environ 25% et 50% respectivement [51]. Ne connaissant en général pas les valeurs de ϕ°_{ks} nous employons, pour ce calcul approximatif, les valeurs de ϕ°_k qui diffèrent peu de ϕ°_{ks} [51]. Ces diverses quantités sont reportées dans le tableau 8 b; les valeurs théoriques de B_u données par KAULGUD, valeurs dont l'origine n'est pas précisée, sont plus faibles d'environ 30% que les nôtres.

Pour certains électrolytes, les valeurs expérimentales de S_v et S_k (cf. tableau 8 c) permettent également de calculer B_u. Ces dernières valeurs figurent dans la dernière colonne du tableau 8 a.

La comparaison des différentes valeurs de B_u (cf. tableau 8 a) montre que l'accord n'est réalisé que pour $MgSO_4$ et Na_2SO_4. D'après la théorie de DEBYE et HUCKEL [51] les valeurs de B_u devraient être les mêmes pour des électrolytes de même valence; pour KBr et NaCl, nos valeurs de B_u sont effectivement égales, aux erreurs près ; mais pour $MgCl_2$ et Na_2SO_4, elles sont très différentes.

c) Calcul de ϕ°_{ks} (ou de ϕ°_k pour NaCl) d'après nos mesures de A_u. Comparaison avec des résultats d'autres auteurs.

A partir des valeurs de A_u résultant des mesures

précédentes et des valeurs de ϕ_V° provenant d'autres auteurs [62], nous avons calculé, par la formule (29), les valeurs de ϕ_{KS}° ; la comparaison avec des valeurs calculées par d'autres auteurs [29] ne fait apparaître un accord que pour NaCl (cf. tableau 9).

A titre de comparaison, nous avons aussi donné dans le tableau 9 les valeurs de ϕ_{KS}° pour NaCl obtenues par d'autres auteurs [63], d'après des mesures de masse spécifique et des mesures de vitesse de propagation d'ultrasons. D'après l'équation :

$$\phi_{KS} = \frac{1000}{c}\left[\left(\beta_S - \beta_{oS}\right) - \left(\beta_{oS}/d\right)\left(d - d_o\right)\right] + \frac{M_2}{d} \quad (34)$$

on peut en effet, par extrapolation empirique à concentration nulle, déterminer ϕ_{KS}° . Cette extrapolation, portant sur des petites différences entre des valeurs élevées, est sujette à de grandes erreurs. Ainsi CONWAY et VERRALL [64] ont trouvé par cette méthode une valeur de ϕ_{KS}° pour Me_4NBr deux fois plus grande que celle déterminée par GARNSEY, BOE, MAHONEY et LITOVITZ [29] d'après la formule (29).

Si l'on dispose de données suffisantes, comme pour NaCl (cf. tableau 10), on peut calculer ϕ_K° d'après la formule (33); nos valeurs sont en accord avec celles d'autres auteurs (cf. tableau 9 d). Pour NaCl les valeurs de ϕ_K° et ϕ_{KS}° diffèrent d'environ 8% ; pour des électrolytes de plus forte valence cette différence est encore plus

		KBr	$NaCl$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
M_2(g)		119,01	58,44	95,22	120,37	142,04
ϕ_V° ($cm^3 mole^{-1}$)		33,7 (62)	16,4 (62)	15,3 (62)	-6,0 (62)	11,5 (62)
$\phi_{Ks}^\circ .10^4$ (cm^3 $mole^{-1} bar^{-1}$)	a	-35,4±0,3 (*)	-50,1±0,3 (*) -50,8 (29)	-101,1±1,0 (*)	-153,3±1,2 (*) -148,9±1,2 (29)	-157,7±1,5 (*) -164,6±1,2 (29)
	b		-52,8 (63)			
$\phi_K^\circ .10^4$ (cm^3 $mole^{-1} bar^{-1}$)	c	-34 (65)	-50 (65) (66)		-153 (66)	-154 (66)
	d	-31,9 (56)	-46,6 (55) -46,3 (56) -46,7 (29) -46,03 (*)			

(*) nos mesures

Valeurs de ϕ_{Ks}° et de ϕ_K° .

a) d'après la formule (29)
b) d'après la formule (34)
c) d'après des mesures de compressibilité.
d) d'après la formule (33)

Tableau 9

H_2O	V_o (ms^{-1})	1497,00 (11)
	δ_o	$4,84.10^{-7}$ (51)
	β_o ($cm^2 dyne^{-1}$)	$4,52.10^{-5}$ (51)
	β_{os} ($cm^2 dyne^{-1}$)	$4,47.10^{-5}$ (51)
	ζ_o ($cal.deg.^{-1} cm^{-3}$)	0,99473 (51)
	α_o ($deg.^{-1}$)	$2,55.10^{-4}$ (51)
	d_o ($g.cm^{-3}$)	0,997071 (61)
NaCl	ϕ_E° ($cm^3 deg.^{-1} mole^{-1}$)	$9,30.10^{-2}$ (51)
	ϕ_{cp}° ($cal.deg.^{-1} mole^{-1}$)	-23,8 (51)
	ϕ_V° ($cm^3 mole^{-1}$)	16,40 (57)

Tableau 10

Données concernant H_2O et NaCl.

élevée. Il est curieux de constater que les valeurs de ϕ_H° provenant de mesures directes de compressibilité [65] [66] sont très peu différentes de nos valeurs de ϕ_{HS}°, (cf. tableau 9).

4. Conclusion

Nos mesures, réalisées à concentration plus faible que celles connues d'autres auteurs, vérifient l'équation (28) dans tout le domaine de concentration étudié (allant de 2.10^{-4} à 10^{-2} M). Il y a donc accord phénoménologique avec la théorie de DEBYE et HUCKEL.

Alors que d'autres auteurs[31,55,56] ne donnent qu'une estimation du terme B_u, nos mesures sont suffisamment précises pour que nous donnions une estimation de l'erreur commise. La comparaison de B_u soit avec des valeurs théoriques soit avec des valeurs calculées d'après des mesures de compressibilité et d'expansibilité thermique n'indique un accord que pour Na_2SO_4.

L'égalité des valeurs de B_u pour des électrolytes de même valence n'est d'autre part pas généralement vérifiée.

La situation, pour nos mesures de vitesse, est donc la même que pour celles d'autres mesures précises réalisées sur des solutions diluées d'électrolytes ; par exemple celle de conductivité et de masse spécifique, pour lesquelles on constate un accord expérimental avec les

équations (21) et (22), alors que les pentes intervenant dans ces équations ne sont pas , en général, en accord avec les valeurs théoriques [51].

Les équations (29) et (33a), équations déduites de la théorie de DEBYE et HUCKEL, permettent le calcul de ϕ_{Ks}^{o} (ou de ϕ_{K}^{o}) d'après les mesures ultrasonores (A_u), de masse spécifique d'expansibilité thermique et de chaleur spécifique ; cette méthode est plus sûre que celle utilisant des extrapolations empiriques (cf. équation 34) ou que celles obtenues par des mesures directes, peu précises, de compressibilité.

Nos valeurs de ϕ_{Ks}^{o} sont déterminées avec une précision suffisante, pour que nous puissions donner, comme l'avaient déjà fait d'autres auteurs [29], une estimation du domaine d'erreur.

III. SOLUTIONS POLYMERIQUES

A. Polymères vinyliques

1. Rappel des résultats expérimentaux d'absorption

Des mesures d'absorption ultrasonore dans des solutions polymériques ont montré l'existence d'une diminution de $\frac{\alpha}{N^2}$ lorsque la fréquence augmente entre 1 et 20 MHz [5] [6] [7] [67] [68] [69] [70] [71].

Les premières mesures semblèrent montrer une diminution de $\frac{\alpha}{N^2}$ en fonction de la fréquence plus rapide que celle résultant d'un phénomène de relaxation, mais cet effet n'apparut pas dans la plupart des mesures ultérieures [69] [71] [72] [73]. Des mesures récentes, réalisées par des techniques impulsionnelles fonctionnant jusqu'à 100 MHz environ, ont montré l'existence d'une deuxième relaxation située entre 40 et 100 MHz [73] [74]. D'autre part des mesures d'absorption entre 10 et 600 KHz [75] indiquent l'existence, dans ce domaine de fréquence, d'une distribution de relaxation.

2. Mesures de dispersion [76]

Nos mesures ont été réalisées par la deuxième méthode (cf. I.B.2), avec une précision de ∓5mm/s dans le domaine de fréquence allant de 1,5 à 10,5 MHz à la

température de 24,50°C environ.

Les transducteurs employés sont des disques en céramique piézoélectrique (Titanate et zirconate de barium) de fréquence de résonance de l'ordre de 0,5 MHz. Ces transducteurs sont fixés directement sur la carcasse métallique en laiton doré formant la cellule de mesure (cf. figure 8 et photographie 4) par une soudure métallique réalisée aux environs de 100°C ; une telle fixation constitue une bonne mise à la masse de l'une des faces des transducteurs et forme en même temps un joint insensible aux solvants organiques. Le rendement élevé des transducteurs en céramique, bien meilleur que celui de transducteurs en quartz permet des mesures dans des solvants de forte absorption comme le benzène et le tétrachlorure de carbone, malgré un chemin ultrasonore relativement long (de l'ordre de 12 cm).

Le tableau II indique la liste des produits étudiés, les concentrations des solutions et les vitesses de propagation dans les solvants. Les polystyrènes (P.S.) de différentes masses moléculaires sont atactiques et ont une polydispersité très faible ($\frac{M_w}{M_n} \simeq 1,10$). Les autres polymères ont une polydispersité élevée. Le polyméthacrylate de méthyle (P.M.M.$_1$) est essentiellement syndiotactique. Le P.M.M.$_2$ est syndiotactique à 52% et isotactique à 8%. Les polyvinylpyrrolidones (P.V.P.)

N°	Produit	Masse Moléculaire	Solvant	Concentration $C.10^2 (gcm^{-3})$	V_s (ms^{-1})
1	P.S.	M_w = 4 800	Toluène	13,1	1308
2	"	M_w = 97 200	"	5,65	"
3	"	M_w = 97 200	"	11,3	"
4	"	M_w = 411 000	"	9,24	"
5	"	M_w = 1.800 000	"	4,31	"
6	"	M_w = 97 000	Butanone	3,04	1201
7	"	"	"	6,13	"
8	"	"	"	12,50	"
9	"	"	Benzène	6,62	1303
10	"	"	"	13,2	"
11	"	"	Tétrachlorure de carbone	12,5	906
12	Mélange Toluène + Décaline comparé à l'Ethylbenzène				
13	$P.M.M._1$	M_w = 220 000	Toluène	1,51	1308
14	"		"	3,03	"
15	"	M_n = 23 000	"	5,60	"
16	"		"	12,7	"
17	$P.M.M._2$	$M_w \simeq$ 600 000	Benzène	3,18	1303
18	"		"	6,39	"
19	P.V.P.	$M_w \simeq$ 10 000	[illegible]	5,04	1495,6
20	"	$M_w \simeq$ 24 000	[illegible]	[illegible]	[illegible]
21	"	$M_w \simeq$ 40 000	[illegible]	[illegible]	[illegible]
22	"	$M_w \simeq$ 10 000	[illegible]	[illegible]	[illegible]
23	P.V.I.		Toluène	[illegible]	[illegible]

Tableau II

sont des produits commerciaux. Le polyvinylisobutyléther (P.V.I.) n'a pas été caractérisé.

Comme liquide de référence, on peut utiliser des mélanges toluène + décaline, toluène + éthylbenzène, benzène + tétrachlorure de carbone, butanone + décaline. Il est possible, en choisissant convenablement la concentration du mélange, d'ajuster la vitesse de propagation à une valeur voisine de celle du liquide à étudier.

Signalons que les liquides de référence employés ne présentent pas de variations de $\frac{\alpha}{N^2}$ en fonction de la fréquence ; de ce fait, on peut admettre que la vitesse de propagation reste constante dans notre domaine de fréquence. D'ailleurs, nous avons toujours constaté, en comparant deux liquides pour lesquels la vitesse était supposée constante en fonction de la fréquence N, qu'ils présentaient une différence de vitesse ne variant pas en fonction de N (exemple : comparaison d'un mélange toluène-décaline et de l'éthylbenzène, cf. mesure n°12).

Nous avons voulu vérifier en outre qu'une différence d'absorption notable entre deux liquides n'affecte pas la mesure de la vitesse. Nous avons comparé à cet effet les vitesses de propagation de deux liquides d'absorption différentes, le toluène et un mélange de benzène et de décaline. S'il existait une influence de l'absorption sur la mesure de la vitesse, on devrait s'at-

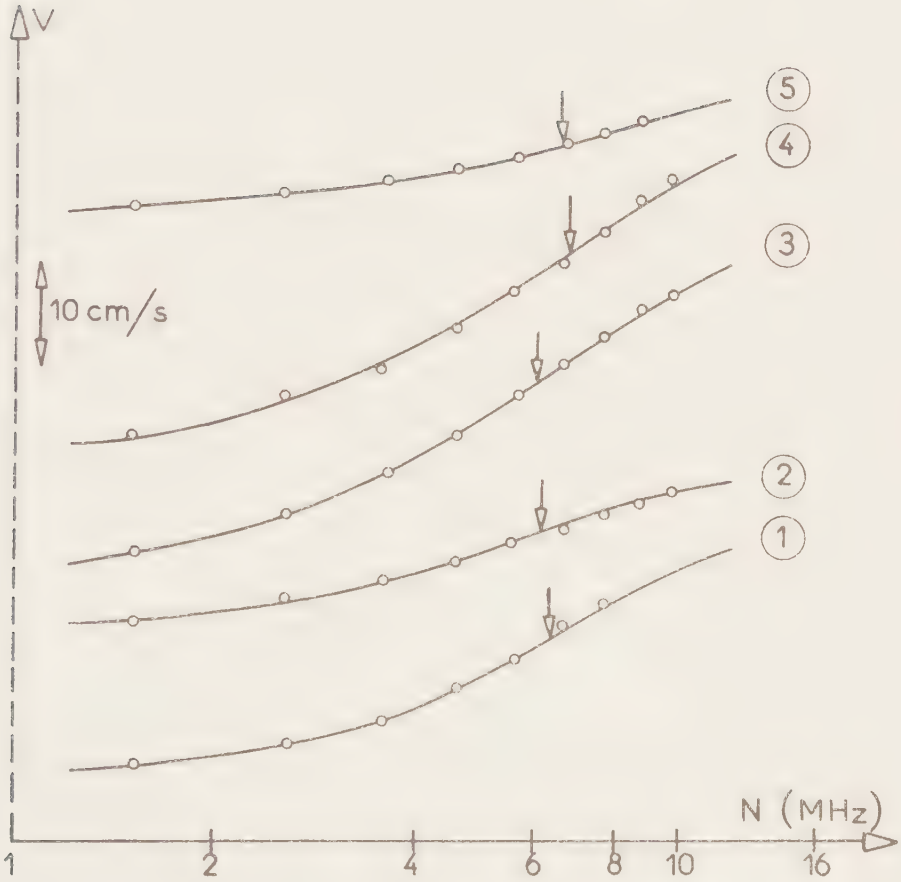


Fig. 24

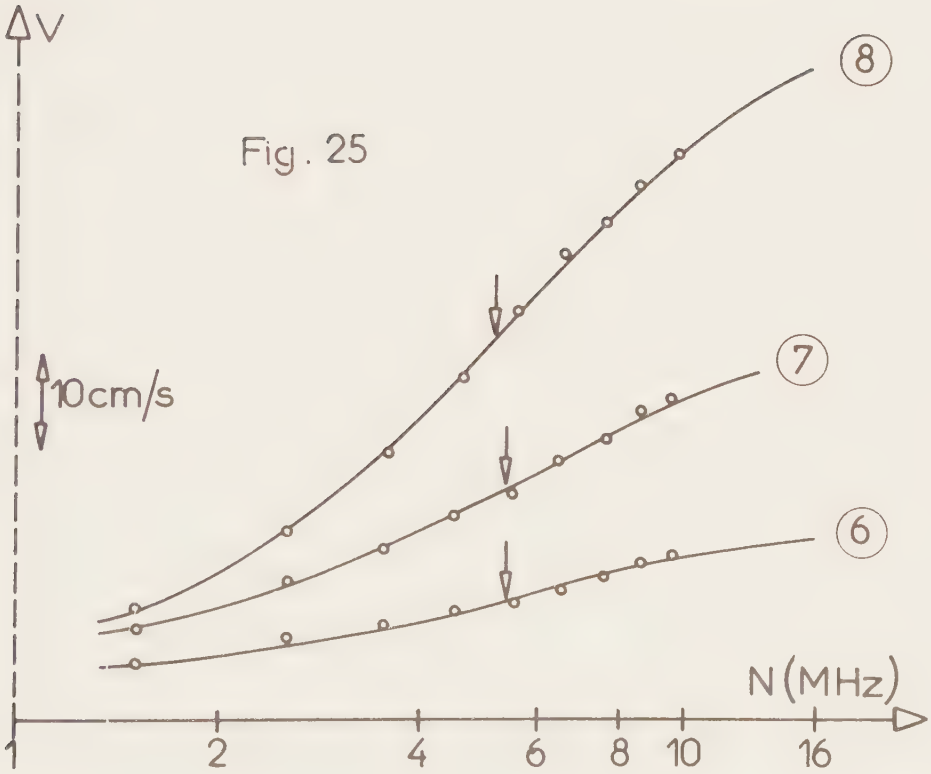


Fig. 25

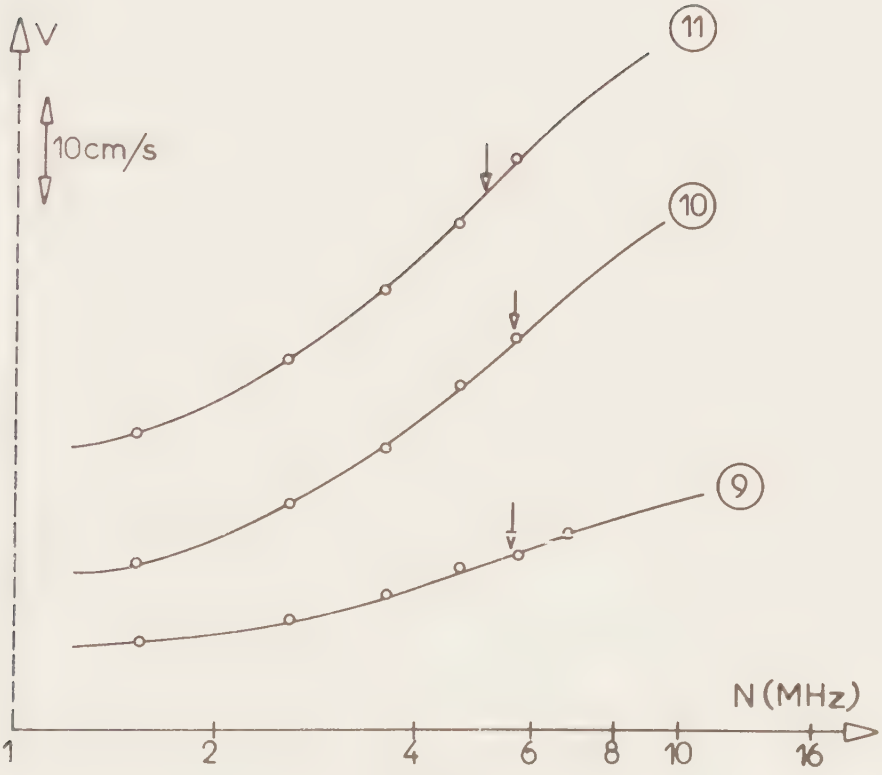


Fig. 26

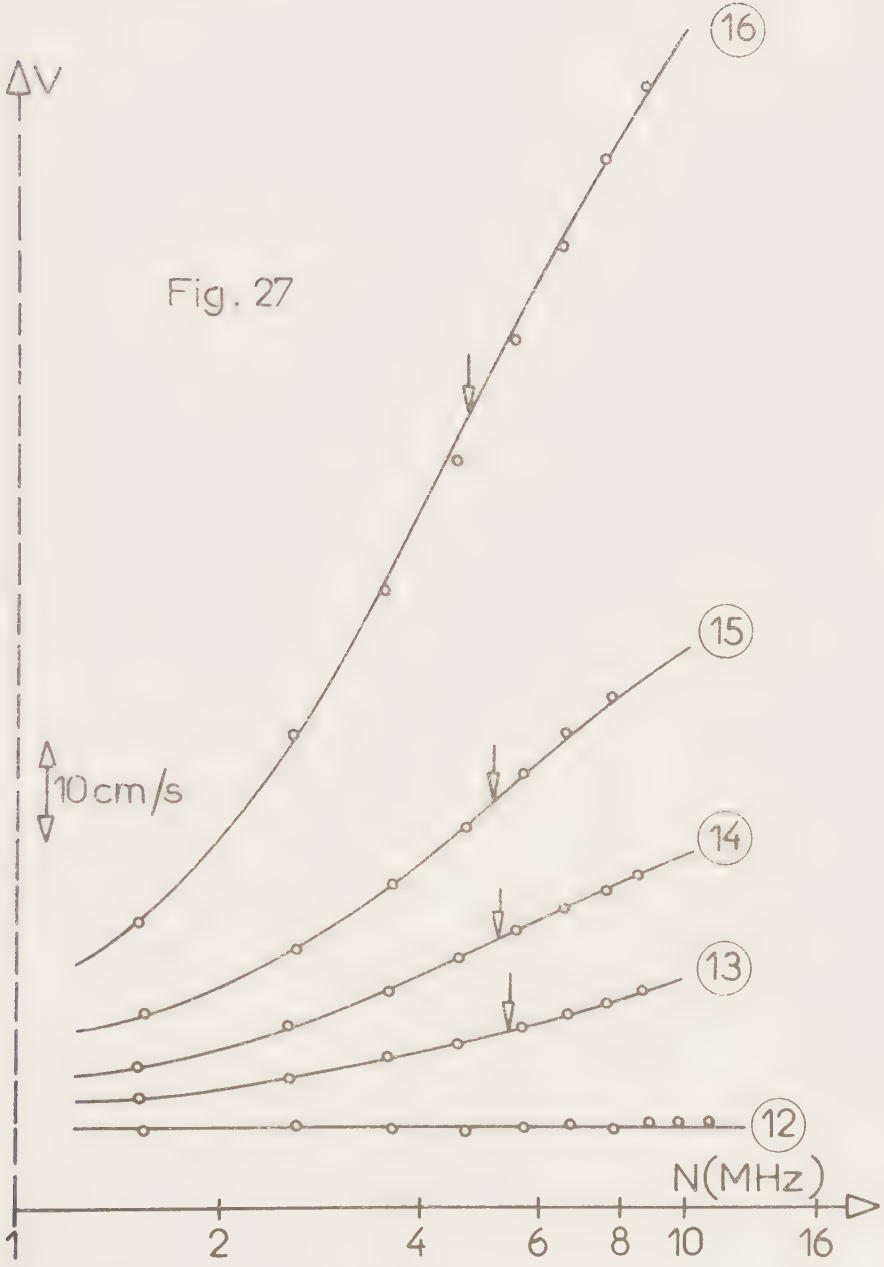


Fig. 27
V
16
15
14
13
12
10 cm/s
N(MHz)
1
2
4
6
8
10
16

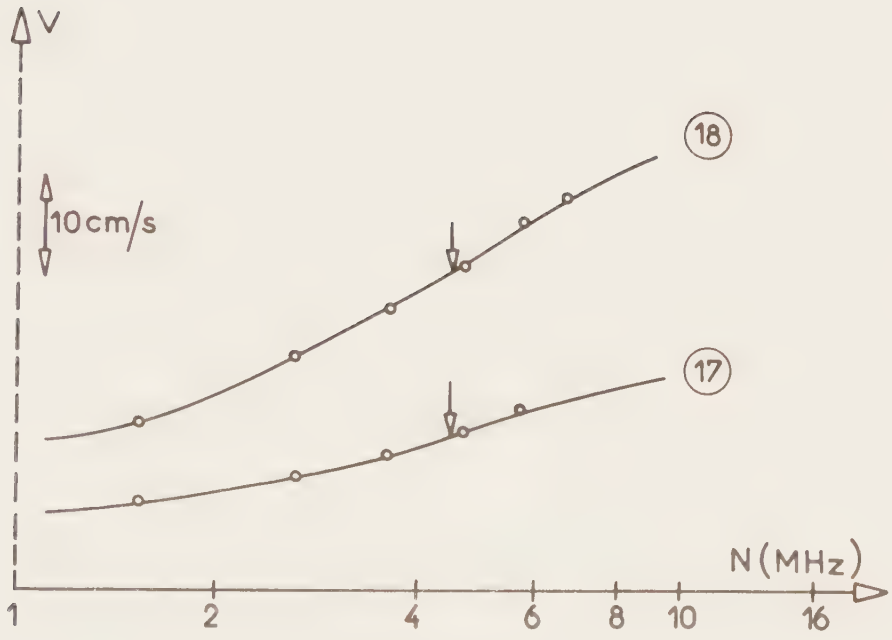


Fig . 28

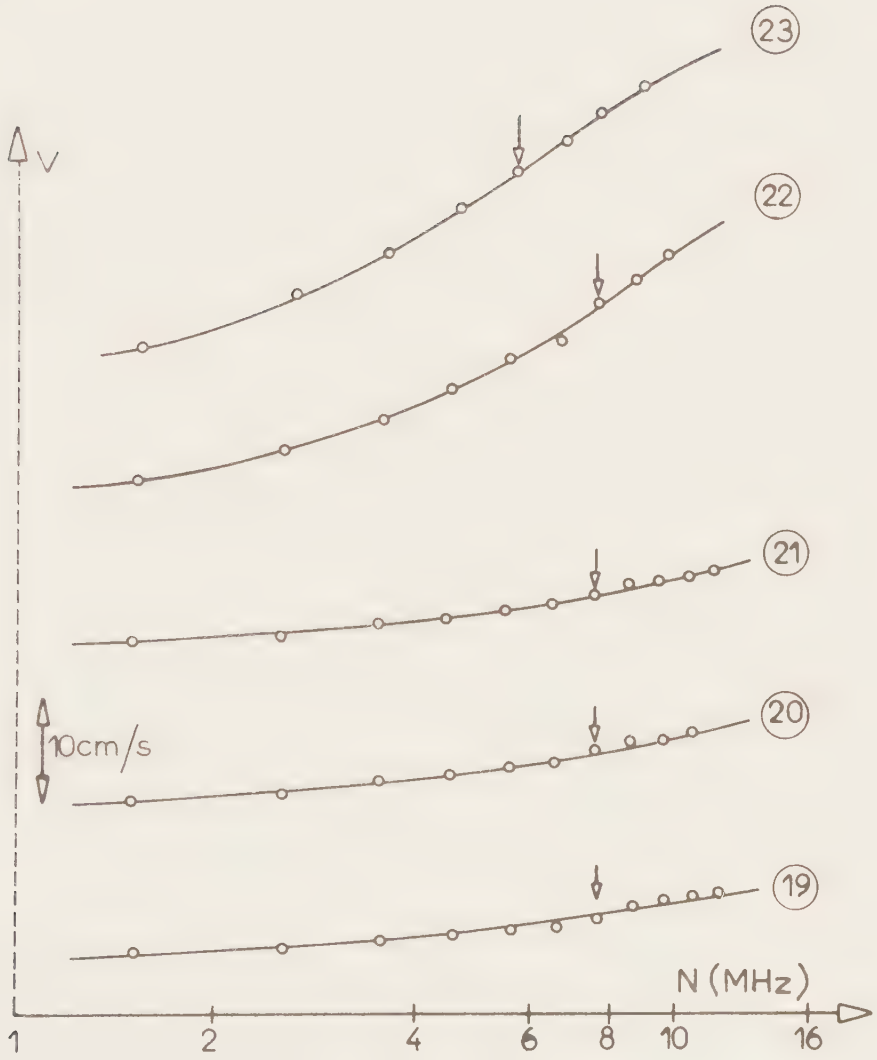


Fig. 29

tendre à ce que la différence de vitesse apparente pour les deux liquides précédents change notablement avec la fréquence. Or une telle variation n'a pas été observée.

Les courbes 1 à 18 (cf. figure 24 à 28) résument les mesures concernant les P.S. et les P.M.M.; les courbes 19 à 22 concernent les P.V.P. en solution aqueuse et la courbe 23 concerne le P.V.I. en solution dans le toluène (cf. figure 29).

Dans le domaine de fréquence étudié, toutes les courbes expérimentales sont compatibles avec un phénomène à un seul temps de relaxation. La fréquence de relaxation N_r est indiquée par une flèche sur les graphiques. Ces courbes ont été déterminées d'après les résultats expérimentaux par une méthode de moindre carrés qui permet de déterminer les valeurs de V_o, δV et N_r ainsi que les écarts types correspondants (cf. tabl.12).

Il faut noter que la vitesse V_o à très basse fréquence n'est pas déterminée expérimentalement , de sorte que les courbes 1 à 23 sont définies à une translation près le long des ordonnées, et ne fournissent que la dispersion.

Les mesures qui précèdent conduisent aux conclusions suivantes (cf. fig.30 et 31) :

a) A la précision des mesures, pour un type de polymère, les fréquences de relaxation sont indépendantes

N°de la solution	δV (cms^{-1})	ΔV_s (cms^{-1})	N_r (MHz)	$\frac{\delta V}{c}$ (cms^{-1}/gcm^{-3})	$\frac{\Delta V_s}{c}$ (cms^{-1}/gcm^{-3})
1	29	2160	6,4	2,2	164
2	18	828	6,3	3,2	146
3	38	1709	6,3	3,4	151
4	37	1640	6,6	4,0	177
5	16	692	6,5	3,7	160
6	14,5	865	5,3	4,8	284
7	32	1720	5,4	5,2	280
8	64	3390	5,4	5,1	271
9	20	1085	5,6	3,0	163
10	49,5	2190	5,6	3,8	166
11	55,5	4720	5,1	4,4	377
13	13	76,5	5,4	8,6	51
14	27	183	5,3	8,9	60
15	49	435	5,2	8,7	78
16	116	1132	4,7	9,1	89
17	17	113	4,5	5,3	36
18	37,5	269	4,5	5,9	42
19	≈10	2150	≈7,7	2,0	426
20	≈10	2185	≈7,7	2,0	438
21	≈10	2180	≈7,7	2,1	430
22	35	6230	≈7,7	2,5	448
23	38	-286	5,7	6,4	-47

Tableau 12

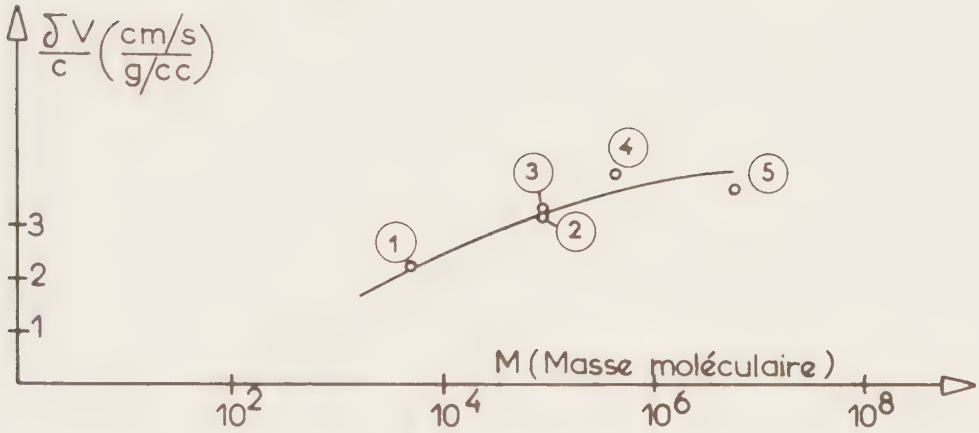


Fig. 30a

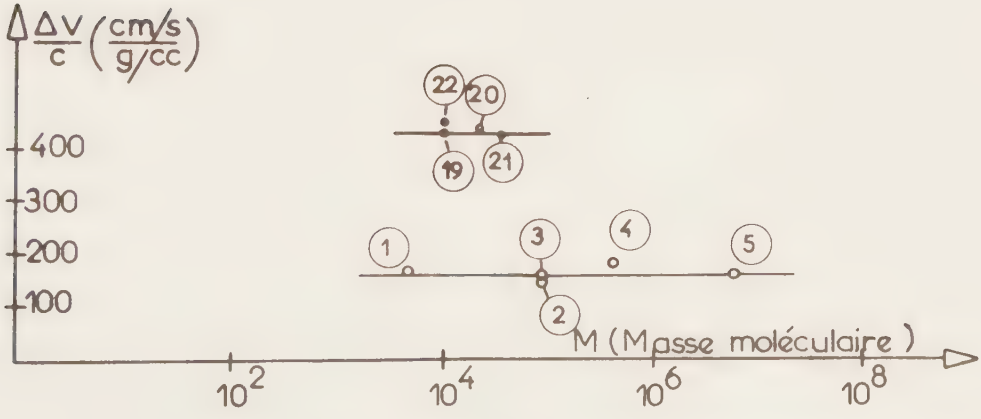


Fig. 30b

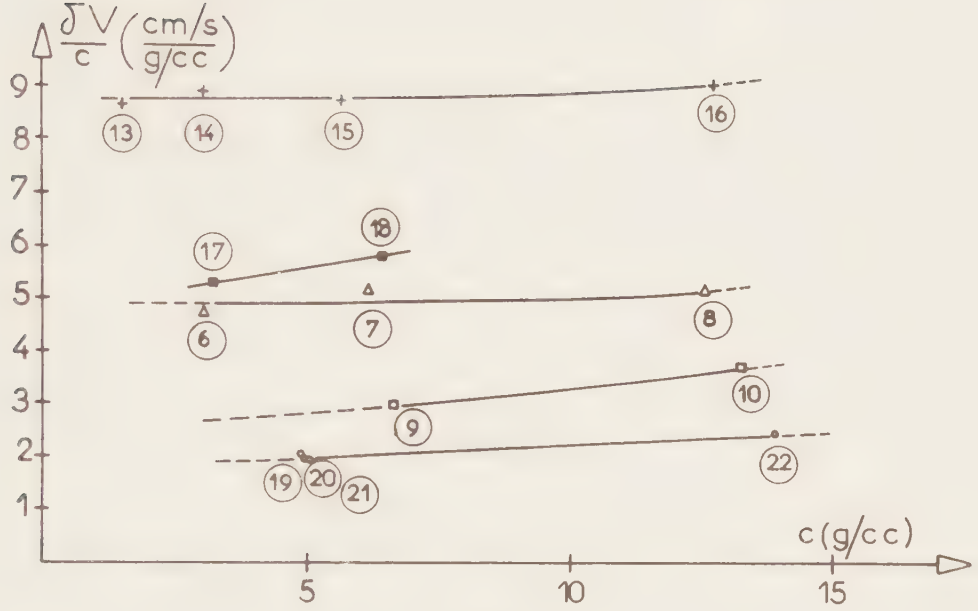


Fig. 31 a

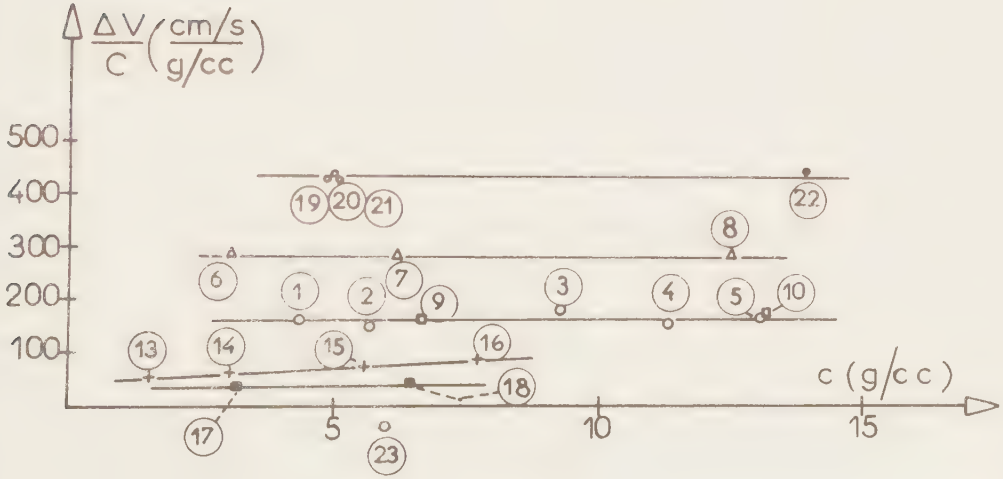


Fig. 31 b

de la masse moléculaire (cas du P.S.) ainsi que de la nature du solvant et de la concentration.

b) Les valeurs de $\frac{\delta V}{C}$ augmente légèrement avec la concentration pour chaque couple solvant-polymère.

c) Dans le domaine de concentration étudié, pour chaque couple solvant-polymère, la valeur de $\frac{\Delta V_s}{C}$ reste constante en fonction de la concentration. Seul le P.M.M.$_1$ en solution dans le toluène semble donner lieu à une légère augmentation de $\frac{\delta V}{C}$

d) Les P.S. en solution dans le toluène montrent une augmentation de $\frac{\delta V}{C}$ en fonction de la masse moléculaire.

e) Les valeurs de $\frac{\Delta V_s}{C}$ du P.S. en solution dans le benzène et de la P.V.P. en solution aqueuse sont indépendantes de la masse moléculaire.

Les variations de $\frac{\delta V}{C}$ en fonction de la concentration (b, ci-dessus), et de la masse moléculaire (d, ci-dessus) étant à peine supérieures aux erreurs, on peut résumer les conclusions précédentes en disant que pour des concentrations faibles ($< 5.10^{-2}$ g/cc), chaque couple solvant polymère est caractérisé par des valeurs de $\frac{\delta V}{C}$ de $\frac{\Delta V_s}{C}$ et de N_r qui sont indépendantes de C.

3) Comparaison avec des mesures d'absorption

Nos résultats expérimentaux justifient l'emploi d'un modèle à un seul temps de relaxation.

On donne souvent pour ces solutions, la valeur de l'absorption spécifique :

$$\alpha_{sp} = \frac{\alpha - \alpha_o}{\alpha_o} \qquad (35)$$

où α et α_o sont respectivement les coefficients d'absorption de la solution et du solvant. On utilise généralement des solvants ne présentant pas de relaxation dans le domaine de fréquence envisagé, pour lesquels $\frac{\alpha_o}{N^2}$ est constant.

Dans ces conditions, et lorsque la relation (4) est vérifiée, l'on obtient [76] :

$$V_\infty - V = \frac{N_2 V_o^2}{2\pi} \cdot \frac{\alpha_o}{N^2} \left[\alpha_{sp} - (\alpha_{sp})_{N=\infty} \right] \qquad (36)$$

En posant

$$\delta\alpha_{sp} = (\alpha_{sp})_{N=0} - (\alpha_{sp})_{N=\infty} \qquad (37)$$

on a en particulier, la relation suivante :

$$\delta V = - \frac{N_2 V_o^2}{2\pi} \frac{\alpha_o}{N^2} \delta\alpha_{sp} \qquad (38)$$

a) Mesures réalisées entre 1 et 20 MHz.

Le tableau 13 indique, en plus des valeurs de α_{sp} et de $\frac{\delta\alpha_{sp}}{C}$ calculées d'après l'équation (38) à partir des mesures de vitesse, les valeurs expérimentales de $\frac{\delta\alpha_{sp}}{C}$

N° de la solution	$\delta\alpha_{sp}$ calculé	$\frac{\delta\alpha_{sp}}{C}$ ($cm^3 g^{-1}$) calculé	$\frac{\delta\alpha_{sp}}{C}$ ($cm^3 g^{-1}$) d'après les mesures d'absorption
9 (P.S. dans C_6H_6)	0,14	2,2	2 ; 4 - 5 (7) ; 5 - 6 (68) ; 3 - 4 (69) ; 2 - 5 (71) ; 4 - 5 (70)
11 (P.S. dans CCl_4)	0,15	12	10 (7)
14 (P.M.M. dans $C_6H_5CH_3$)	2,1	68	50 (7)
17 (P.M.M. dans C_6H_6)	0,15	4,9	5 (69)

Tableau 13

obtenues directement par des mesures d'absorption des ultrasons (7) (68) (69) (70) (71) ; signalons que ces dernières ont été réalisées pour des produits d'une autre origine différente que les nôtres, à une exception près qui sera discutée plus loin (cf. mesures n°17 et 18).

Des valeurs expérimentales ont été déduites des courbes donnant $\frac{\delta\alpha_{sp}}{C}$ en fonction de la fréquence N dans un domaine de fréquence s'étendant généralement d'environ 1 Mc/s à environ 20 Mc/s. Les valeurs de $(\frac{\alpha_{sp}}{C})_{N=0}$ et de $(\frac{\alpha_{sp}}{C})_{N=\infty}$ sont donc des estimations déduites de mesures effectuées avec une précision relative de l'ordre de $\pm 5\%$ à $\pm 10\%$ dans un domaine restreint de fréquence. Il en résulte que l'erreur sur la valeur expérimentale de $\frac{\delta\alpha_{sp}}{C}$ peut dépasser $\pm 30\%$.

D'après les tableaux 11 et 12 on voit que $\frac{\delta V}{C}$ calculé varie peu avec la concentration jusqu'à environ $C = 5.10^{-2}$ g/cc. Il est connu d'autre part que les valeurs expérimentales de $\frac{\delta\alpha_{sp}}{C}$ dépendent peu elles-aussi de la concentration, lorsque celle-ci est inférieure à une limite de l'ordre de 5.10^{-2} g/cc (7). On a utilisé des valeurs expérimentales de $\frac{\delta\alpha_{sp}}{C}$ obtenues à des concentrations inférieures à cette limite, de sorte qu'il est possible de comparer les valeurs calculées aux valeurs expérimentales de $\frac{\delta\alpha_{sp}}{C}$ sans effectuer l'extrapolation à C = 0.

Les colonnes 2 et 3 du tableau 13 indiquent respecti-

vement les valeurs de $\mathcal{J}\alpha_{sp}$ et de $\frac{\mathcal{J}\alpha_{sp}}{C}$ calculées de la manière qui a été indiquée plus haut, à partir des mesures de vitesse de propagation. Les solutions 9 et 11 contiennent des produits atactiques, tandis que les solutions 14 et 17 contiennent un produit syndiotactique. La 4ème colonne rappelle des résultats de mesures d'absorption ultrasonore.

La plupart des mesures d'absorption ont été effectuées dans le benzène, solvant que nous avons rarement utilisé, à cause de sa grande absorption. Comme il s'agissait de comparer des mesures d'absorption et de dispersion effectuées dans le même solvant, notre choix parmi les données d'absorption publiées s'est trouvé limité, de sorte que nous avons été obligés de faire figurer dans la colonne 4 des résultats concernant des produits dont la tacticité n'était en général pas connue.

Le dernier produit fait exception. Il s'agit d'un P.M.M. syndiotactique dont les caractéristiques, données dans le mémoire de TONDRE et CERF [71], contenant également son spectre d'absorption, ont été rappelées au paragraphe précédent.

Nous avons pu disposer d'une dizaine de grammes de ce produit, et avons par conséquent effectué les mesures de vitesse sur l'échantillon même qui avait servi aux mesures d'absorption.

On voit qu'il y a un très bon accord entre les deux valeurs de $\frac{\alpha_{sp}}{C}$.

Sur la figure 32a, nous avons reporté les mesures d'absorption pour ce dernier produit. Tous les points expérimentaux (o) à l'exception du dernier (26 MHz), ont été obtenus par la méthode interférométrique. Le dernier point a été obtenu par la méthode d'impulsion (77).

Nous avons également reporté sur la figure 32a les points expérimentaux (●) déduits de nos mesures de vitesse de propagation par la transformation résultant des équations (36) et (38).

Comme on l'a expliqué précédemment, la position des points déduits des mesures de vitesse n'est connue qu'à une translation près le long de l'axe des ordonnés.

Ainsi qu'il ressort de la figure 32a, il est possible de disposer le segment de courbe déduit des mesures de vitesse de propagation de manière à faire passer une courbe de relaxation à un seul temps (courbe en trait plein, N_r = 4,5 MHz) par l'ensemble des points expérimentaux résultant des mesures d'absorption pour des fréquences supérieures à 5 MHz, ainsi que par l'ensemble des points expérimentaux déduits des mesures de vitesse de propagation. On voit que par contre les me-

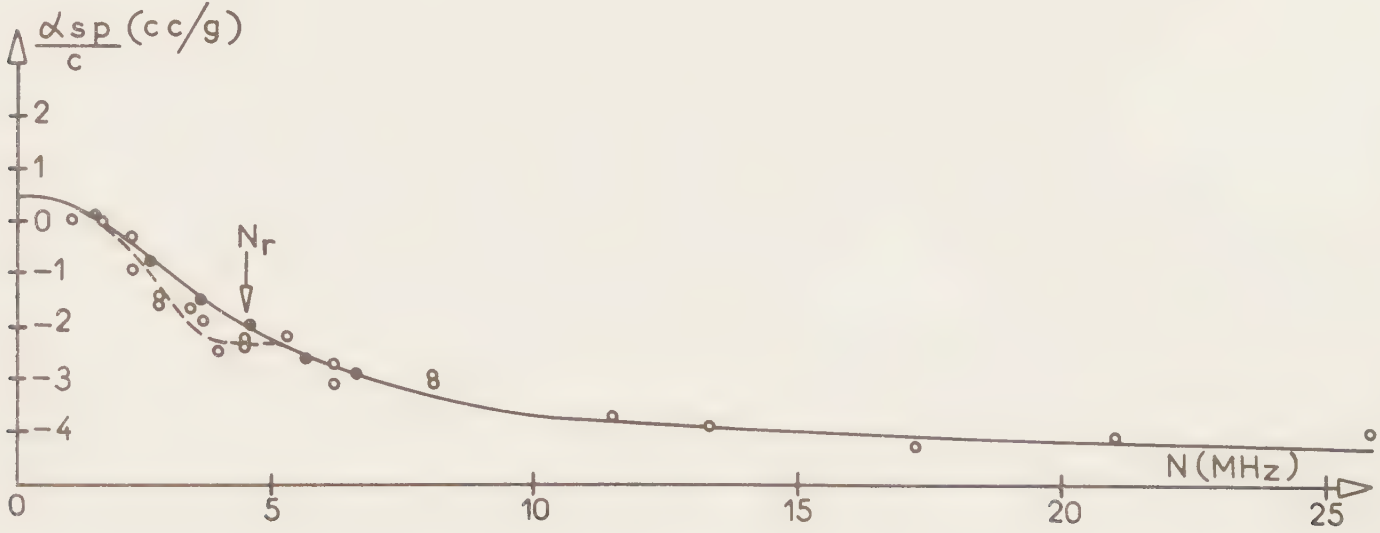


Fig.32a

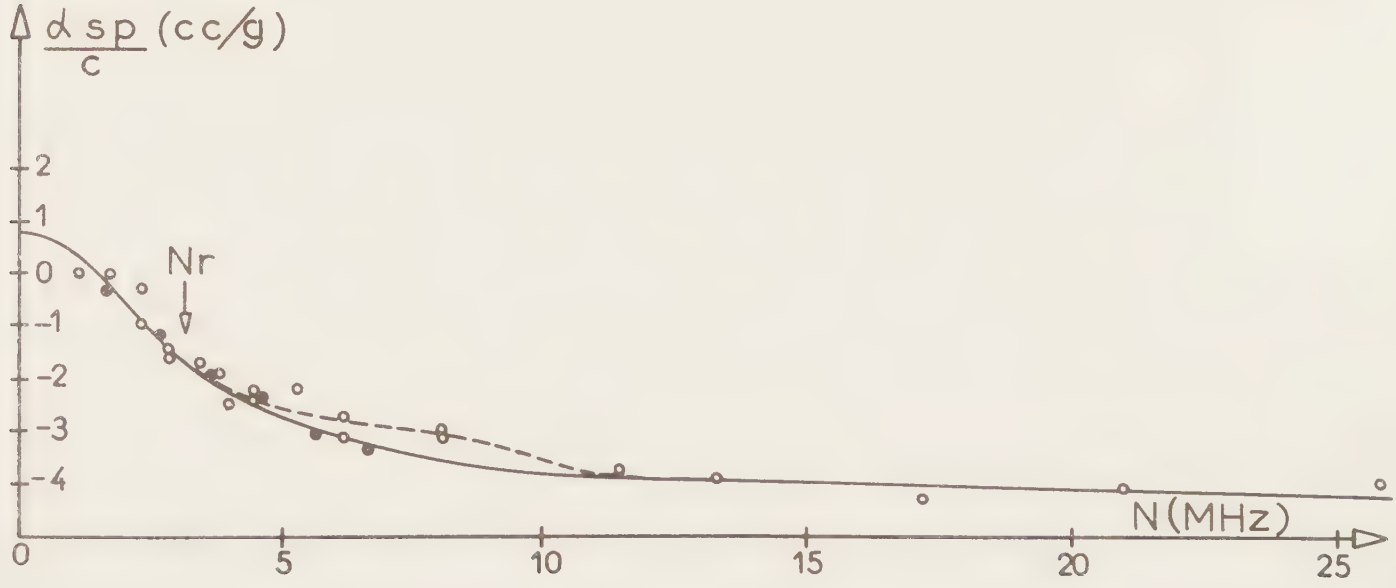


Fig. 32 b

sures d'absorption pour des fréquences inférieures à 5 MHz (courbe en traits discontinus) se placent, dans ce tracé, en dehors de la courbe de relaxation précédente.

La disposition des points obtenue par une translation légèrement différente des résultats des mesures de vitesse, telle qu'elle résulte de la figure 32b est également plausible. La fréquence de relaxation correspondante est N_r = 3,15 MHz Un écart systématique entre les mesures d'absorption et la courbe de relaxation apparaît cette fois entre 5 MHz et 10 MHz. Des écarts comme ceux qui apparaissent sur les figures 32a et 32b (tracés en pointillés) ont été considérés comme traduisant une anomalie de l'absorption ultrasonore [67][5][68][7][69][70][71].

Mais il faut noter que les mesures d'absorption n'ont pas toujours fourni des résultats concordants. Ainsi, pour le PS aucune anomalie n'a été observée par LANG [78] et par BAUER et HÄSSLER [72]. De même que pour le P.M.M., elle a été tantôt observée, tantôt pas. C'est ainsi que les résultats d'absorption (par interférométrie) des figures 32a et 32b sont extraits d'une publication de TONDRE et CERF [71] qui contient quelques exemples d'anomalies à côté d'un grand nombre de courbes ne la présentant pas.

En conclusion, les amplitudes des variations d'absorption et de vitesse de propagation concordent, mais

les tracés des deux courbes (absorption mesurée et absorption déduite des mesures de vitesse de propagation, en fonction de la fréquence) ne coïncident pas dans tout le domaine de fréquence.

Le manque de précision de l'interférométrie à basse fréquence peut intervenir pour expliquer le désaccord, encore que ni une erreur systématique dans ces dernières mesures, ni finalement l'existence d'une anomalie ne soient exclues.

b) Mesures réalisées entre 15 et 100 MHz

Nos mesures de dispersion n'indiquent pas, dans le domaine limité de fréquence que nous avons exploré, la présence éventuelle d'une deuxième relaxation.

Si une telle relaxation existe comme l'indiquent des mesures d'absorption d'autres auteurs dans des solutions de P.S.[74] [76] et de P.M.M.[74], les amplitudes de dispersion correspondantes devraient être relativement élevées, en accord avec la relation (38); cette deuxième relaxation ne donnera pas d'incrément mesurable dans notre domaine de fréquence à condition qu'elle se situe à environ une décade de la première.

D'après les résultats de LEMARECHAL [74] la deuxième relaxation dans le P.S. et le P.M.M. en solution dans le toluène se situe aux environs de 30 MHz, mais il n'est pas exclu, en tenant compte du domaine d'erreur

possible, que la deuxième relaxation ne puisse se situer aux environs de 40 - 50 MHz [77].

D'après les résultats de LUDLOW, WYN-JONES et RASSING [73] cette deuxième relaxation se situe aux environs de 75 MHz pour des solutions de P.S. dans la dyméthylformamide.

Dans le cas particulier des mesures 17 et 18 nous connaissons la valeur de $\frac{\alpha sp}{C}$ pour la fréquence de 99,2 MHz, résultat obtenu par la technique d'impulsion déjà citée [77]. Cette valeur, d'environ -4,8 cm^3/g, a été considérée dans les figures 32 a et b comme étant la limite haute fréquence d'un spectre d'absorption à un seul temps. Dans les limites des domaines d'erreur il est possible de faire coïncider l'ensemble des résultats expérimentaux, y compris ceux donnés par la dispersion et par les mesures interférométriques, avec un spectre de relaxation à deux temps, tels que :

$$\frac{\delta \alpha sp_1}{C} = 4,5 \ cm^3/g \qquad N_{r1} = 3,8 \ MHz$$

et $$\frac{\delta \alpha sp_2}{C} = 1,0 \ cm^3/g \qquad N_{r2} = 38 \ MHz$$

Dans ces conditions les amplitudes correspondantes d'absorption sont :

$$A_1 = 129.10^{-17} \ cm^{-1}s^2 \quad \text{et}$$

$$A_2 = 40.10^{-17} \ cm^{-1}s^2.$$

Les amplitudes correspondantes de la dispersion :

$$\delta V_1 = 13 \text{ cm/s} \quad \text{et}$$
$$\delta V_2 = 43 \text{ cm/s}$$

se traduisent, dans notre domaine limité de fréquence allant de 1,5 à 6,5 MHz, par des incréments de 8,5 cm/s et 1,3 cm/s respectivement pour la première et la seconde relaxation. La deuxième relaxation contribue dans ce cas très faiblement à la dispersion que nous observons; les paramètres primitivement calculés dans l'hypothèse d'une seule relaxation ($N_r = 4,5 \mp 0,75$ MHz et $\delta V = 17 \mp 4$cm/s) sont d'ailleurs peu différents, en considérant les erreurs possibles, de ceux obtenus dans l'hypothèse de deux relaxations. ($N_{r1} \simeq 3,8$ MHz et $\delta V_1 \simeq 13$ cm/s).

c) Mesures réalisées en-dessous de 1 MHz.

Les mesures d'absorption déjà citées [75] indiquent la présence en-dessous de 600 KHz, d'une distribution de relaxation ; la dispersion correspondante, mesurée dans notre domaine de fréquence, passera encore inaperçue, car les fréquences de relaxation sont probablement éloignées de plus d'une décade de celle que nous avons nous-mêmes mesurée.

B. POLYPEPTIDES

Il est connu que les changements de conformation des protéines jouent un rôle essentiel dans la régulation de l'activité chimique et biologique de ces molécules. La transition hélice-pelote statistique (H-P) que présentent les polypeptides, qui sont constitués d'acides aminés tous identiques, et le caractère coopératif de cette transition ont fait l'objet de nombreuses études.

Nous avons étudié l'acide poly-L-glutamique (PLGA) dont le motif élémentaire est :

$(-NH-CHR-CO-)_n$ où R représente la fonction : $-CH_2-CH_2-COOH$.

Le PLGA présente une transconformation qui a été étudiée par variation du pH [79][80][81][82] ou de la composition du solvant [3]; cette transition peut également être suivie par spectropolarimétrie, par viscosimétrie [83], par spectrophotométrie ultraviolette [85][86] et par titration potentiométrique [85][87].

D'après la théorie de SCHWARTZ [88][89] l'absorption ultrasonore de solutions de polypeptides passe, à fréquence donnée, par un maximum lors de la variation du pH. Certaines mesures sont phénoménologiquement en accord avec cette théorie [88][90][81]; par contre, des mesures récentes [91][92] montrent que le maximum d'absorption ul-

pH	4,53	4,80	5,08	5,16	5,38	6,92	7,20
δV_1 (cm s^{-1})	15	17	17,5	15	15	15	12,5
N_1 (MHz)	2	2	2	2	2	2	2
δV_2 (cm s^{-1})	15	17	20	17	17	15	15
N_2 (MHz)	20	20	20	20	20	20	20

Tableau 14 PLGA C = 2%

Valeurs des amplitudes et des fréquences des deux relaxations.

	pH	4,53	5,08	7,20
a	$A_1 . 10^{-17}$ ($cm^{-1} s^2$)	210	238	175
b	$A_2 . 10^{-17}$ ($cm^{-1} s^2$)	21	28	21
c	$A . 10^{17}$ ($cm^{-1} s^2$)	180	226	180
d	$\delta (\frac{\alpha}{N^2})_2 . 10^{-17}$ ($cm^{-1} s^2$)	15,7	21	15,7

Tableau 15 PLGA C = 2%

a et b. A_1 et A_2 calculés d'après la dispersion.

c. A d'après des mesures d'absorption [93].

d. Incrément de l'absorption que l'on devrait observer entre 1 et 35 MHz, d'après la valeur de A_2 calculé.

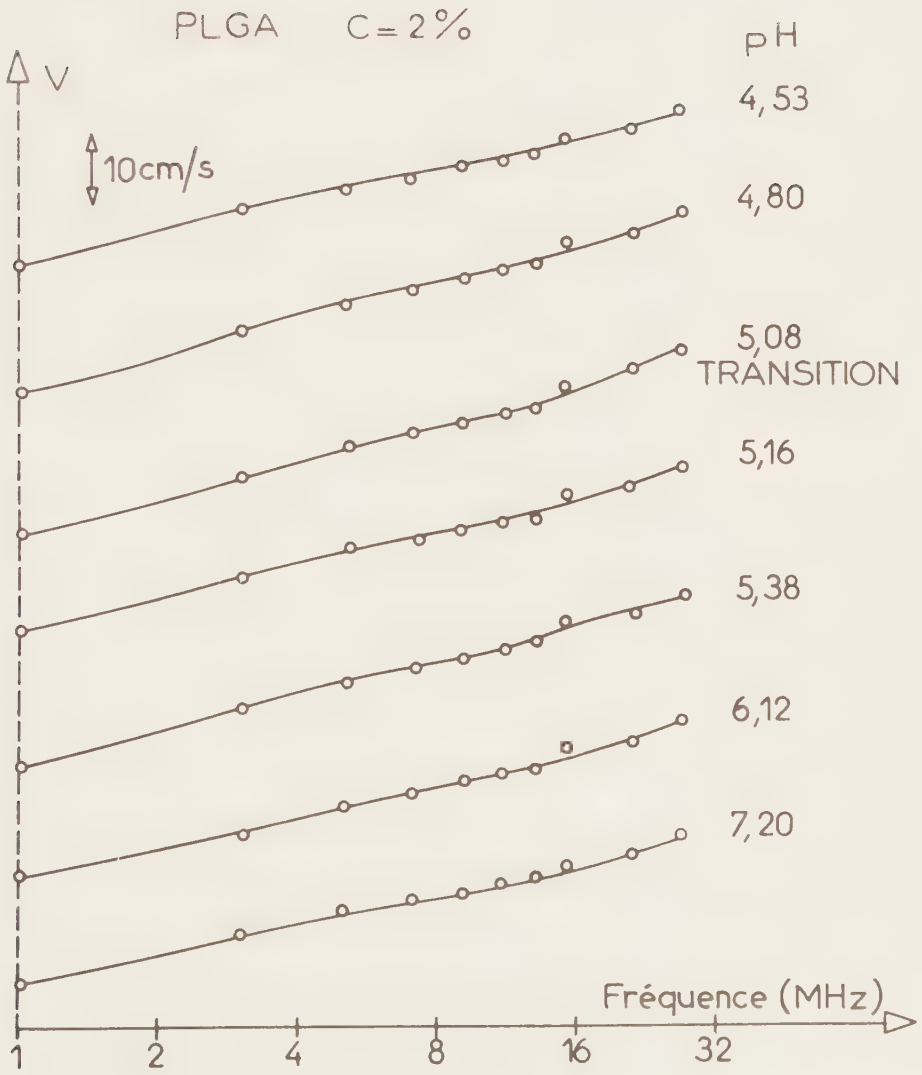

PLGA C = 2 %
pH
V
10cm/s
4,53
4,80
5,08
TRANSITION
5,16
5,38
6,12
7,20
Fréquence (MHz)
1
2
4
8
16
32

Fig . 33

trasonore ne se situe pas à mi-transition comme le prévoyait le modèle simplifié de SCHWARTZ.

1. Mesures de vitesse de propagation d'ultrasons dans une solution de PLGA

a) Dispersion

Nous avons étudié entre 1 et 33 MHz la dispersion d'un PLGA de masse 90 000, en solution dans H_2O - 0,2 M NaCl ; la concentration du polymère était de 2%. La variation du pH des solutions était obtenue en ajoutant de très faibles quantités d'HCl à la solution.

La précision des mesures était de $\mp$0,5 cm/s pour les fréquences supérieures ou égales à 3 MHz. A 1 MHz cette précision n'était plus que $\mp$ 1 cm/s environ. L'erreur supplémentaire est due à la fixation des quartz à l'aide de joints toriques (cf. page 31) ; cette fixation, moins stable que celle réalisée par un collage, diminue la reproductibilité à long terme des mesures.

Nos résultats expérimentaux sont compatibles avec un processus à deux temps, dont les paramètres sont donnés dans le tableau 14. Les courbes de la figure 33 sont tracées d'après ces valeurs.

A titre de comparaison nous rappelons les résultats relatifs à une solution d'acétate de zinc (cf. Fig. 11b), produit pour lequel il n'existe qu'une relaxation entre 1

et 33 MHz.

b) Variation de V en fonction du pH.

Une mesure directe de V en fonction du pH fournit des courbes de forme sigmoïdale, ayant un point d'inflexion aux environs du pH 5. Pour la solution du PLGA ci-dessus (de concentration C=2%) la variation de V, positive lorsque le pH augmente, est de l'ordre de 230 cm/s entre les pH 4 et 7.

2. Comparaison avec les mesures d'absorption et discussion.

MICHELS a récemment effectué une étude détaillée de l'absorption ultrasonore dans une solution de PLGA [91]. Les relaxations observées sont imputables, outre la transconformation, à diverses autres causes, notamment des transferts de proton et la fixation sur site de contre-ions. Il est néanmoins possible de séparer les différentes contributions les unes des autres et de caractériser la cinétique conformationnelle de ces polypeptides à partir des mesures d'absorption ultrasonore [92]. Une telle séparation exige des études que nous n'avons pas effectuées ici.

Nous nous sommes contentés de considérer les amplitudes totales des relaxations déduites des mesures. Nous avons porté dans le tableau 15, pour divers pH, l'amplitu-

de totale A de la relaxation basse fréquence ainsi mise en évidence à partir des mesures d'absorption de MICHELS (93). La fréquence correspondante est de l'ordre de 1,5 à 2 MHz. Les mesures de MICHELS montrent d'ailleurs que le processus est caractérisé par un spectre de relaxation. Nous avons porté en outre dans le tableau 15 les valeurs de A_1 et A_2 calculées à partir de la relation (7), d'après nos résultats de dispersion.

On constate que les valeurs de A_1 (ligne a) et de A (ligne c) sont voisines. Nous avons pu déterminer l'amplitude (totale) de la deuxième relaxation à partir des mesures de dispersion, ce qui n'est pas possible à partir des mesures d'absorption.

Rappelons à ce sujet que l'une de nos motivations à mettre au point un dispositif précis pour la mesure des vitesses de propagation était la sensibilité relativement plus grande de cette méthode à haute fréquence (cf. page 7).

CONCLUSION ET RESUME

Nous avons mis au point une technique différentielle pour la mesure des vitesses de propagation des ultrasons dans les liquides.

Contrairement aux dispositifs connus nous utilisons deux voies ultrasonores;de cette manière les causes d'erreur les plus importantes,provenant de la diffraction et de l'instabilité de la température,sont négligeables.

Lors de mesures à une fréquence (3 MHz), il a été possible d'atteindre la précision relative de $\mp 2.10^{-7}$. Dans les mesures de dispersion nous atteignons la précision relative de $\mp 3.10^{-6}$.

Nous avons appliqué cette technique à l'étude de solutions d'électrolytes et de solutions polymériques (polymères vinyliques et un polypeptide).

Solutions aqueuses d'électrolytes

La dispersion observée dans les solutions d'ammoniaque est en accord avec les mesures connues d'absorption.

Par contre, aucune dispersion n'a été mise en évidence dans les solutions de phosphate de sodium pour des concentrations allant de 0,05 à 0,5 M. Ces résultats sont en contradiction avec des mesures publiées par d'autres

auteurs qui observent, par l'emploi d'une technique interférométrique, des dispersions qui atteignent 150 cm/s ainsi que des "anomalies" dans les mesures.

Dans les solutions d'hydrogénophosphate diammonique on a observé une dispersion d'amplitude considérable, qui varie, ainsi que la fréquence de relaxation, avec la concentration. Nos résultats concordent, quant à l'ordre de grandeur, avec des mesures connues d'absorption. Nous avons conclu que la relaxation observée est due à l'hydrolyse du sel étudié.

Pour les solutions d'acétates les mesures d'absorption d'autres auteurs ont fourni des résultats souvent contradictoires entre eux.

L'accord des mesures de dispersion et d'absorption ne semble réalisé que pour des relaxations de forte amplitude (acétate de zinc et de cuivre). Pour des solutions ne présentant qu'une relaxation faible ou nulle les mesures d'absorption dans des solvants aqueux sont parfois erronées.

Nos résultats sont en accord avec les considérations théoriques de STUEHR et YEAGER qui admettent l'existence, dans le domaine de fréquence que nous étudions, d'une relaxation unique dans les acétates divalents, mais considèrent comme improbable une relaxation dans les acétates

monovalents.

Afin de vérifier l'équation limite de DEBYE-HUCKEL concernant la variation de la vitesse de propagation des ultrasons en fonction de la concentration, nous avons réalisé des mesures (à ±0,2 mm/s près) à la fréquence fixe de 3 MHz, sur des solutions d'électrolytes (Na_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, NaCl et KBr) très diluées.

La vérification de l'équation limite nécessite la mesure des vitesses à des concentrations aussi faibles que 0,0005 M,ce qui correspond à une variation de vitesse de 1,5 à 8,4 cm/s, suivant le produit étudié.

Nos mesures sont suffisamment précises pour que nous puissions estimer l'erreur sur les pentes intervenant dans les équations limites. Contrairement à la théorie, ces pentes ne sont pas en général égales pour des électrolytes de même valence. Les résultats des mesures ultrasonores permettent d'autre part le calcul de la compressibilité molaire apparente extrapolée à concentration nulle ; en tenant compte des domaines d'erreurs, nos résultats ne sont pas compatibles avec les mesures d'autres auteurs.

Solutions de polymères vinyliques

Les solutions de polymères vinyliques ont été beau-

coup étudiées à Strasbourg au moyen de l'absorption des ultrasons. Il est apparu, à la suite de ces travaux, que les mesures d'absorption ultrasonore permettent de caractériser, des points de vue thermodynamique et cinétique, les changements de conformation coopératifs par isomérie de rotation que présentent ces molécules.

Une anomalie était toutefois apparue aux fréquences de quelques MHz, se traduisent par une décroissance de l'absorption en fonction de la fréquence apparemment plus rapide que celle résultant d'un processus à un seul temps de relaxation.

En conséquence, nous avons procédé à une étude systématique de la variation des vitesses de propagation en fonction de la fréquence pour toute une série de polymères vinyliques (polystyrène, polyméthacrylate de méthyle, polyvinylisobutyléther, polyvinylpirrolidone).

Nous avons en particulier disposé d'un polyméthacrylate de méthyle syndiotactique, de masse moléculaire 600000, pour lequel les mesures d'absorption ultrasonores étaient connues. Nous avons donc pu procéder dans ce cas à une comparaison significative des résultats de mesures des vitesses de propagation et des mesures d'absorption.

L'accord entre les deux séries de mesures s'est révélé parfait, sauf en ce qui concerne l'anomalie d'absorption ultrasonore.

Malgré le domaine de fréquences encore limité dans lequel nous avons travaillé, il est donc probable que cette anomalie était due à une erreur systématique dans les mesures d'absorption. Les résultats qui précèdent mettent en évidence l'avantage que présentent à cet égard les mesures de vitesses de propagation.

Des mesures de dispersion à plus haute fréquence permettraient d'autre part de situer avec précision la deuxième relaxation récemment mise en évidence, par des techniques d'absorption,dans ces solutions.

Solutions de polypeptides

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié la dispersion d'une solution d'acide poly-L-glutamique, et ceci à différents pH.

Nos mesures de dispersion ont permis de mettre en évidence deux relaxations. La première fréquence se situe à quelques MHz, la seconde aux environs de 20 MHz.

Il est plus difficile par la mesure de la vitesse de propagation que par la mesure de l'absorption de séparer les termes de relaxation dus à la transconformation hélice-pelote et ceux dus à d'autres causes (fixation sur site de contre-ion, protonation, hydratation, etc...). Cela est dû au fait que la transition s'accompagne d'une variation considérable de la compressibili-

té, et par suite de la vitesse de propagation. Nos mesures ont néanmoins mis en évidence une relaxation (celle de haute fréquence) qui n'était pas apparue dans les mesures d'absorption.

Ce résultat illustre l'avantage (cf. équation (7)) des mesures de vitesses de propagation comparativement à celles d'absorption, lorsqu'il se présente des phénomènes de relaxation à plusieurs dizaines de MHz.

C'est en particulier dans ce domaine que les mesures de la vitesse de propagation des ultrasons pourraient apporter des résultats nouveaux. Des essais récents, avec une technologie adéquate, ont montré que les mesures de dispersion peuvent être effectuées jusqu'à des fréquences de l'ordre de 80-100 MHz.

BIBLIOGRAPHIE

(1) EIGEN M., DE MAEYER L., Techniques of Organic Chemistry, Vol. VIII/2 (1963), Weissberger ed.

(2) TAMM K., Akustik I, Vol. XI/1 (1961), Flugge, ed.

(3) STUEHR J., YEAGER E., Physical Acoustics, Vol. II/A (1965), W.P.Mason, ed.

(4) VOLKENSTEIN M.V., Configurational Statistics of Polymer Chains (1963), Interscience Publishers.

(5) CERF R., LANG J., CANDAU S., J. of Polymer Science, C 7 (1963), 163.

(6) CERF R., Acustica 13, (1952), 417.

(7) ZANA R., Thèse, Strasbourg.
J. Chim. Phys., 62, (1964), 612.

(8) CERF R., DEGERMANN H., BADER M., Acustica, 23, (1970), 48.

(9) BARTHEL R., NOLLE A.W., J. Acoust. Soc. Am., 24, (1952), 8.

(10) Del GROSSO V.A., SMURA E.J., FOUGERE P.F., U.S. Naval Res. Lab., (1954), Rep. N°4439.

(11) GREENSPAN M., TSCHIEGG C.E., J. Res. Nat. Bur. Stand., 59, (1956), 249.

(12) BROOKS R., J. Acoust. Soc. Am., 32 (1960), 1422.

(13) NEUBAUER W.G., DRAGONETTE L.R., J. Acoust. Soc. Am., 36, (1964), 1685.

(14) ILGUNAS U., KUBILYUNENE O., YAPERTAS A., Soviet

Physics Acoustics, 10, (1964), 44.

(15) Mc SKIMIN, J. Acoust. Soc. Am., 37, (1965), 325.

(16) BARLOW A.J., YAZGAN E., Brit. J. Appl. Phys., 17, (1966), 807.

(17) FOX F., MARION T., J. Acoust. Soc. Am., 25, (1953), 661.

(18) TASKOPRULU N., Rev. Fac. Sci. Univ. Istambul Ser., A18, (1953), 337.

(19) CARSTENSEN E., J. Acoust. Soc. Am., 26, (1954), 858.

(20) SCHMID G., SCHMIDT W., Naturwissenschaften, 42, (1955), 123.

(21) SCHMID G., PESSEL H., Naturwissenschaften, 42, (1955), 257.

(22) EGGERS F., Acustica 19, (1967), 323.

(23) BADER M., Thèse 3ème cycle (1966), Strasbourg.

(24) ALERS G.A., Physical Acoustics Vol. IV/A, (1966), W.P.Mason ed.

(25) FORAGS R.L., Inst. Radio Engrs. Trans. Instr. I, (1960), 359.

(26) BLUME R.J., Rev. Sci. Instr., 34 (1963), 1440.

(27) MELCHER R.L., BOLEF D.I., MERRY J.B., Rev. Sci. Instr. 39, (1968), 1618.

(28) CEDRONE N.P., CURRAN D.R., J.Acoust. Soc. Am., 26, (1954), 963.

(29) GARNSEY R., BOE R.J., MAHONEY R., LITOVITZ T.A., J. Chem. Phys., 50, (1969), 5222.

(30) KAULGUD M.V, Acustica, 15, (1965), 377.

(31) KAULGUD M.V, 5ème ICA Liège, (1965).

(32) SCHAAFFS W., KALWEIT C., Acustica, 10, (1960) 385.

(33) MARKS G., J. Acoust. Soc. Am., 32, (1960), 327.

(34) YASUNAGA T., TANOURA M., MIURA M.J., Chem. Phys. 43, (1965), 3512.

(35) TAMM K., KURTZE G., KAISER R., Acustica, 4, (1954), 380.

(36) EIGEN M., Z. Phys. Chem. 1, (1954), 176.

(37) KURTZE G., TAMM K., Acustica, 3, (1953), 33.

(38) PANCHOLY M., SAKSENA T.K., Acustica, 18, (1967), 299.

(39) SAKSENA T.K., BADER M., Acustica, 20, (1968), 244.

(40) EIGEN M., DE MAEYER L., Proc. Roy. Soc. A247, (1958), 505.

(41) LANDOLT - BORNSTEIN, "Physikalisch-Chemische Tabellen", Springer, Berlin, (1927).

(42) COUTURE A.M., LAIDLER K.J., Canad. J. Chem., 35, (1957), 207.

(43) BJERRUM N., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. 7, (1926) N°9.

(44) KRISHNAMURTHI M., SURYANARAYANA M., J. Phys. Soc. Japan, 15, (1960) 345 et 2318.

(45) BARRET R., BEYER R., Mc NAMARA F., J. Acoust. Soc. Am., 26, (1954), 966.

(46) BAZULIN P., J. Expl. Theoret. Phys. U.S.S.R., 9, (1939), 1147.

(47) Van ITTERBECK A., VERHAEGEN L., Coll. Ultrason. Trill. Brüssel, S 220, (1951).

(48) MASS G., Thèse Göttingen, (1962).

(49) TAMM K, KURTZE G., Résultats non publiés, cf. réf.3.

(50) PANCHOLY M., SINGAL S.P., Nuovo Cimento 28, (1963), 292.

(51) HARNED H.S., OWEN B.B., The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, (1964), Reinhold Publ. Corp. New York.

(52) BARNARTT S., The J. of Chem. Phys., 20 (1952), 278.

(53) FREYER E.B., J. Am. Chem. Soc., 53, (1931), 1313.

(54) WEISSLER A., Del GROSSO V., J. Acoust. Soc. Am., 23, (1951), 219.

(55) OWEN B.B., SIMONS H.L., J. Phys. Chem., 61, (1957), 479.

(56) OWEN B.B., KRONICK P.L., J. Phys. Chem., 65, (1961), 84.

(57) SCOTT A.F., J. Phys. Chem. 2315, (1931), 15.

(58) GUEFFCKEN W., PRICE D., Z. Phys. Chem. 26B, (1934), 81.

(59) MARKS G., J. Ac. Soc. Am., 31, (1959), 936.

(60) BACHEM C., Z. Phys., 101, (1936), 541.

(61) GUCKER F.T., RUBIN T.R., J. Am. Chem. Soc., 57 (1935), 78.

(62) ZANA R., YEAGER E., J. of Phys. Chem. 71, (1967), 521.

(63) GUCKER F.T., CHERNICK C.L., ROY-CHOWDHURY P., Proceed. Natl. Acad. Sci. U.S., 55, (1965), 12.

(64) CONWAY B.E., VERRAL R.E., J. Phys. Chem., 70, (1966), 3952.

(65) GIBSON R.E., J. Am. Chem. Soc., 57, (1935), 284.

(66) GIBSON R.E., J. Am. Chem. Soc., 56, (1934) 4.

(67) CERF R., CANDAU S., ZANA R., 4ème ICA, Copenhagen, (1962), J13.

(68) CANDAU S., Ann. Phys. 9, (1964), 271.

(69) LANG J., J. Chim. Phys., 66, (1969), 88.

(70) FIX O., Thèse 3ème cycle, Strasbourg, (1963).

(71) TONDRE C., CERF R., J. Chim. Phys., 6, (1966), 1105.

(72) BAUER H.J., HÄSSLER H., 6 ICA, Tokyo (1968), comm. J 5-11.

(73) LUDLOW W., WYN-JONES E., RASSING J., Chem. Phys.

Lett., 13, (1972), 477.

(74) LEMARECHAL P., Thèse Strasbourg (1971).

(75) OHSAWA T., WADA Y., Jap. Polym. J., 1, (1970), 465.

(76) BADER M., CERF R., Acustica, 23, (1970), 31.

(77) LEMARECHAL P., Communication personnelle.

(78) LANG J., J. Chim. Phys., 65, (1965), 578.

(79) DOTY P., WADA A., YANG J.T., BLOUT E.R., J. Polym. Sci., 23, (1957), 851.

(80) BURKE J., HAMMES G., LEWIS T., J. Chem. Phys., 42, (1965), 3520.

(81) SAKSENA T.K., MICHELS B., ZANA R., J. Chem. Phys., 65, (1968), 597.

(82) SCHWARTZ G., J. Mol. Biol., 11, (1965), 64.

(83) SPACH G., C.R.Acad.Sci., Paris, 249, (1959), 543.

(84) WALL F.T., EITEL F., J. Am. Chem. Soc., 79, (1957), 79.

(85) NYLUND R.E., MILLER W.G., J. Am. Chem. Soc., 87, (1965), 3537.

(86) ILZUKA E., YANG J.T., Bioch., 4, (1965), 1249.

(87) NAGASAWA M., HOLTZER A., J. Am. Chem. Soc., 86, (1964), 538.

(88) SCHWARTZ G., J. Mol. Biol., 11, (1965), 64.

(89) SCHWARTZ G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 68, (1965),

843.

(90) ZANA R., CANDAU S., CERF R., J. Chem. Phys., 60, (1963), 869.

(91) MICHELS B., Thèse Strasbourg, (1972).

(92) MICHELS B., CERF R., C.R.Acad.Sci.Paris, 274, (1972), 1096.

(93) MICHELS B., Communication personnelle.

(94) Del GROSSO V.A., Systematic errors in ultrasonic propagation parameter measurements. N.R.L. Report 1026 (1963).

ANNEXE I

MATERIEL ELECTRONIQUE EMPLOYE.
CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES.

Les N indiciés correspondent à ceux indiqués sur les figures.

N_1 Générateur de précision type DO 1001 de SCHLUMBERGER

Ce synthétiseur de fréquence fonctionne entre 50 KHz et 50 MHz. Il délivre un signal sinusoïdal de 0,5 Volt efficace sur 50 ohms, niveau maintenu constant à $\mp$0,1 db sur toute la gamme de fréquence. Tous les signaux dont la fréquence est un multiple de 10 KHz peuvent être synthétisés avec une précision de 2.10^{-7}.

N_2 Fréquencemètre Type A 1149 C de ROCHAR

Ce fréquencemètre, fonctionnant pour des signaux allant jusqu'à 20 MHz, est équipé d'un oscillateur ayant une stabilité de 2.10^{-8} par semaine. Cet appareil délivre des signaux de fréquence 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, ... 10 MHz, synchronisés sur l'horloge à quartz interne.

N_3 Générateur d'impulsion type 5002 C de NAGARD

Ce générateur délivre des signaux rectangulaires

de niveau variable entre 8 mV et 2 V sur 100 ohms.

N_4 Générateur d'impulsion type P 310

Ce générateur délivre deux signaux de +10 V et de - 10 V sur 50 ohms. Il est synchronisable par des signaux extérieurs et est muni d'un dispositif retardateur interne.

N_5 Atténuateur type LA 201 de FERISOL

Cet atténuateur 50 ohms large bande depuis le continu jusqu'à 500 MHz permet des atténuations variables depuis 1 jusqu'à 129 db (par bandes de 1 db).

N_6 Atténuateurs Type TA, TB et TC 50 de TELONIC

Ces atténuateurs 50 ohms fonctionnent dans le domaine de fréquence allant de 0 à 900 MHz. Les trois modèles (A, B et C) mis en série permettent des variations d'atténuation allant de 0,1 db à 61 db (par bandes de 0,1 db).

N_7 Ligne à retard Type 8811 D 15/15 (HEIDEL) de BECKMAN

Ces lignes à retard d'impédance caractéristique 475 ohms permettent, sur 15 tours de cadran, une variation de temps de transit de 150 nanosecondes avec une résolution de 30 picosecondes. La fréquence de coupure est de 15 MHz.

N_8 Ligne à retard Type 20 AIC de AD-YU

Cette ligne à retard d'impédance caractéristique 50 ohms permet par bonds de 10 nanosecondes des variations de temps de transit allant jusqu'à 11,1 microsecondes avec une fréquence de coupure de 3 MHz. La bande passante est de 400 MHz pour des temps de transit allant jusqu'à 400 nanosecondes.

N_9 Ligne à retard type 20 BI de AD-YU

Cette ligne à retard d'impédance caractéristique 50 ohms permet avec une résolution de 10 picosecondes des variations de temps de transit de 48 nanosecondes. La fréquence de coupure dépasse 2000 MHz.

N_{10} Amplificateur Type ATL 015 de PRANA

Cet amplificateur transistorisé a une bande passante allant de 200 KHz à 18 MHz et délivre un signal de 1,3 V efficaces sur 500 ohms. Le niveau de bruit de fond ramené à l'entrée est de 20 microvolts et le gain en tension est de 40 db.

N_{11} Amplificateur Type TP 30/10 de SCHLUMBERGER

Cet amplificateur large bande transistorisé, délivre sur une charge de 50 ohms une puissance de 10 watts entre 100 KHz et 10 MHz, de 8 watts à 30 MHz et de 2

watts à 50 MHz. Le gain est de 34 db et le bruit de fond ramené à l'entrée est de 40 microvolts.

N_{12} Amplificateur Type 4368 de C-COR

Cet amplificateur transistorisé large bande (5 Hz à 130 MHz) délivre sur une charge de 50 ohms un signal de 5 Volts crête à crête (environ 0,180 Watts). Le bruit de fond ramené à l'entrée est d'environ 40 microvolts dans le domaine de fréquence allant de 0,1 à 50 MHz.

N_{13} Commutateur coaxial Type 100 140 de Radiall.

Ce commutateur large bande passante est pourvu de trois prises BNC 50 ohms.

N_{14} Transformateurs large bande RELCOM

Ces transformateurs permettent, sous une puissance de l'ordre de 0,5 Watts, d'adapter les impédances des amplificateurs et des transducteurs. La bande passante est de l'ordre de 1 à 100 MHz. Pour le modèle BT 8 les impédances d'entrée et de sortie sont de 50 et 200 ohms; pour le modèle BT 9 les impédances sont de 50 et 800 ohms.

N_{15} Mélangeur 10 514 A de HEWLETT PACKARD

Ce mélangeur à diodes (en anneau) est employé com-

me détecteur de phase. Il fonctionne sur des impédances de 50 ohms dans le domaine de fréquence allant de 0,2 MHz à 500 MHz. La puissance maximale autorisée à l'entrée est de 5 mwatts.

N_{16} Mélangeur M ID de RELCOM

De caractéristiques analogues à celui décrit sous N_{15}, ce mélangeur admet par contre une puissance maximale de l'ordre de 200 mWatts. Employé comme modulateur (dans notre cas comme découpeur) l'isolation entre les entrées est de l'ordre de 40 à 45 db de 0,5 à 30 MHz.

N_{17} Oscilloscope Type 766 H/F de FAIRCHILD

Cet oscilloscope transistorisé est spécialement adapté aux mesures en hautes fréquences, (jusqu'à 100MHz).

N_{18} Tiroir double trace 76-08 de FAIRCHILD

Ce tiroir a une sensibilité de 50 mVolts par centimètre pour une bande passante allant du continu à 50 MHz. La mise en série des amplificateurs des deux voies permet une sensibilité de 0,5 mVolt avec une bande passante allant du continu à 5 MHz.

N_{19} Tiroir à double base de temps Type 74-17 A de FAIRCHILD

Ce tiroir est d'une grande sensibilité (0,250 Volts

crête à crête) et d'une grande précision en ce qui concerne la synchronisation par signal extérieur. Il permet en particulier de visualiser les fronts des signaux.

N_{20} Tiroir double trace 76-02 A de FAIRCHILD

Ce tiroir deux voies, d'une bande passante allant du continu à 25 MHz, a de très bonnes performances pour les mesures de phase des signaux. La sensibilité est de l'ordre de 5 mV.

ANNEXE II

RELATION ENTRE LA VARIATION DE VITESSE DE PROPAGATION ET LA VARIATION DE TEMPS DE TRANSIT

Appelons V la vitesse de propagation des ultrasons dans un milieu, ℓ le chemin ultrasonore parcouru par l'onde et t le temps de transit correspondant. Lorsque ℓ reste constant et que V augmente de ΔV sous l'influence d'une quelconque perturbation extérieure (telle que variation de température, de concentration, de fréquence), le temps de transit diminue de Δt tel que :

$$\frac{\Delta V}{V} = \sum_i \left(\frac{V}{\ell} \Delta t\right)^i$$

Pour de grandes différences de vitesse de propaga-

Produits	Eau	Benzène	Chloroforme	Tétrachlorure de carbone	Alcool éthylique	Toluène
V_s (m/s)	1482,66	1326	1005	936,1	1168	1329
$\frac{\partial V_s}{\partial T}$ (m/s par °C)	3,11 2,71*	-5,2	-3,6	-3,1	-3,5	-4,2
A_t (cm/s par ns)	1,83 1,865*	1,46	0,84	0,73	1,14	1,48

Tableau 16

Vitesse de propagation du son dans quelques liquides, coefficient de variation de la vitesse avec la température ($\frac{\partial V_s}{\partial T}$), et avec le temps de transit ($A_t \simeq \frac{\partial V_s}{\partial t}$); T = 20°C (*25°C).

tion, de l'ordre de 10 m/s, les trois premiers termes du développement ci-dessus donnent ΔV avec une précision de l'ordre de 1 mm/s. Pour des différences de vitesse faibles, inférieures à 1 m/s le premier terme du développement suffit et l'on peut écrire :

$$\Delta V = \frac{V^2}{l} \Delta t = A_t \Delta t$$

Dans la pratique, il est commode d'exprimer V en cm/s et t en nanosecondes (1ns = 10^{-9} seconde). Pour un chemin ultrasonore de 12 cm et pour une température de 20°C dans l'eau, la valeur numérique de A_t est voisine de 2(cm/s par ns).

Pour les solvants organiques les vitesses de propagation et de ce fait les valeurs de A_t sont en général plus faibles que celles obtenues pour l'eau (cf. tableau 16). Dans le cas du tétrachlorure de carbone la faible valeur de A_t, associée à un taux d'accroissement de la vitesse avec la température comparable en valeur absolue à celle de l'eau, permet alors de gagner un facteur deux environ dans la précision de la mesure des dispersions. Dans le cas du benzène et du toluène la très grande sensibilité de la vitesse aux variations thermiques se traduit d'autre part par une difficulté supplémentaire pour réaliser des mesures précises. Par ailleurs, la plus faible inertie thermique et l'évapo-

ration aisée des solvants organiques augmente la difficulté des mesures pour ces derniers.

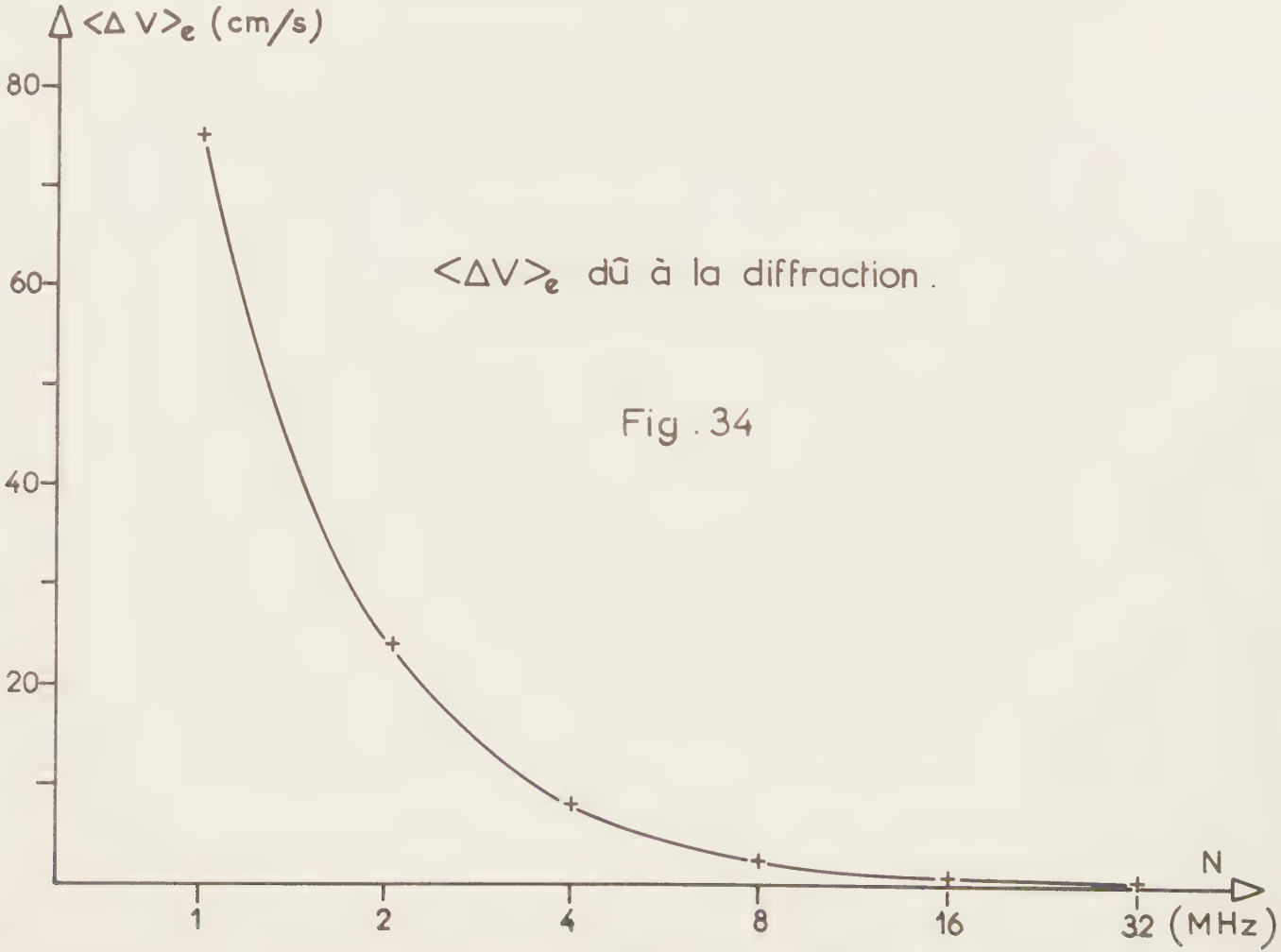
Donc, à l'exception peut être du tétrachlorure de carbone, il est illusoire d'espérer réaliser des mesures plus précises dans les solvants organiques que dans l'eau.

ANNEXE III

ERREURS SYSTEMATIQUES DUES A LA DIFFRACTION.

Pour des fréquences de l'ordre de 1 MHz, ce qui correspond à une longueur d'onde ultrasonore de 1,5mm dans l'eau, le diamètre 2a des transducteurs est souvent trop faible pour que le champ sonore soit plan. Le phénomène de diffraction dû aux dimensions finies des transducteurs se traduit alors par une erreur systématique dans les mesures de vitesse et d'absorption.

Pour des chemins ultrasonores relativement longs, cette erreur conduit à une augmentation de la vitesse mesurée, qui est alors plus élevée que la vitesse de phase des ondes planes en champ libre. Nous pouvons calculer la diminution $\langle\phi\rangle$ de la phase des signaux en utilisant les tables établies par DEL GROSSO [94]. Dans le tableau 17 nous avons reporté, pour différentes fréquences couvrant cinq octaves à partir de 1 MHz, les valeurs



$\langle \Delta V \rangle_e$ dû à la diffraction.

Fig. 34

N(MHz)	$\lambda \cdot 10^5$ (m)	$\frac{\ell\lambda}{2a}$	ϕ_t (radians)	$\langle\phi\rangle$(radians)	$\langle\Delta V\rangle_e$ cm/s
1	150	0,8	502	0,252	75
2	75	0,4	1004	0,167	24
4	37,5	0,2	2008	0,110	7,9
8	18,7	0,1	4016	0,069	2,5
16	9,37	0,05	8032	0,056	1,0
32	4,69	0,025	16064	0,043	0,4

Tableau 17

Erreur $\langle\Delta V\rangle_e$ due à la diffraction.

des longueurs d'onde, celle de $\frac{l\lambda}{a^2}$ qui est un paramètre caractéristique de ce phénomène de diffraction, les valeurs totales de la phase ϕ_t , l'erreur relative et absolue sur la vitesse de propagation du son.

Ces valeurs correspondent à nos conditions expérimentales pour lesquelles nous avons a = 15 mm, l = 120 mm et V = 1497 m/s dans l'eau à 25°C.

La figure 34 représente $\langle \Delta V \rangle_2$, variation de l'excès de la vitesse de propagation par rapport aux ondes planes, dans le domaine de fréquence qui nous intéresse. On constate qu'entre 1 et 10 MHz l'erreur est très grande, ce qui rend délicat, sinon impossible, les mesures absolues précises de vitesse de propagation.

On peut envisager de corriger les mesures à l'aide des tables. Dans ce cas il est nécessaire de connaître avec précision le diamètre effectif des transducteurs, c'est-à-dire la partie du transducteur qui émet effectivement des ultrasons ; ce diamètre effectif est mal connu car il dépend de multiples facteurs tels que le mode de fixation ou de collage. On ne peut donc corriger les erreurs dues à la diffraction à mieux que 10 cm/s pour des fréquences de l'ordre de 1 MHz.

La méthode différentielle que nous employons au laboratoire utilise deux cellules identiques contenant des liquides dont les vitesses de propagation sont voisines à

quelques cm/s près. Les champs sonores sont alors identiques et les différences de vitesse $<\Delta V>_t$ se compensent lors de la comparaison des phases des deux signaux.

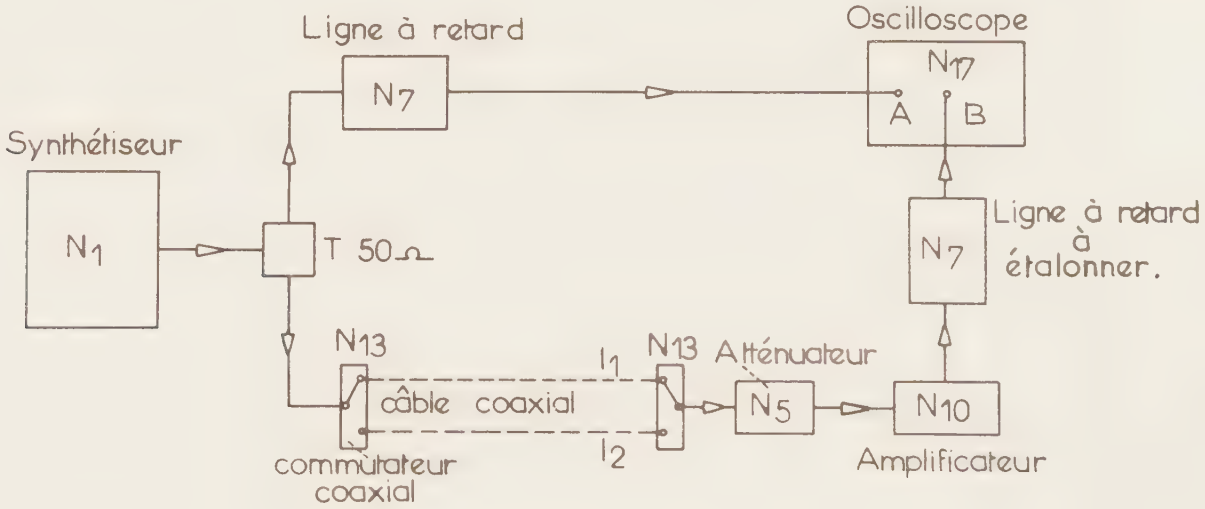
ANNEXE IV

ETALONNAGE DE LIGNES A RETARD.

La précision et la linéarité que l'on peut obtenir lors de l'emploi d'une ligne à retard sont liées à la bonne adaptation d'impédance de la ligne avec les circuits électronique d'entrée et de sortie. D'une façon typique, l'impédance d'entrée est de l'ordre d'une centaine d'ohms et la sortie se fait en haute impédance ; l'adaptation d'impédance peut être réalisé à quelques pour cent près.

Pour un grand domaine de fréquence cette adaptation est souvent moins bonne que celle citée et produit des défauts de linéarité importants; il devient impératif d'étalonner la ligne à retard pour les diverses fréquences d'utilisation.

La méthode que nous allons décrire est inédite à notre connaissance et permet d'étalonner une ligne à retard continuement variable, même si la ligne est insérée dans un circuit désadapté.



CIRCUIT D'ETALONNAGE DE LA LIGNE RETARD.

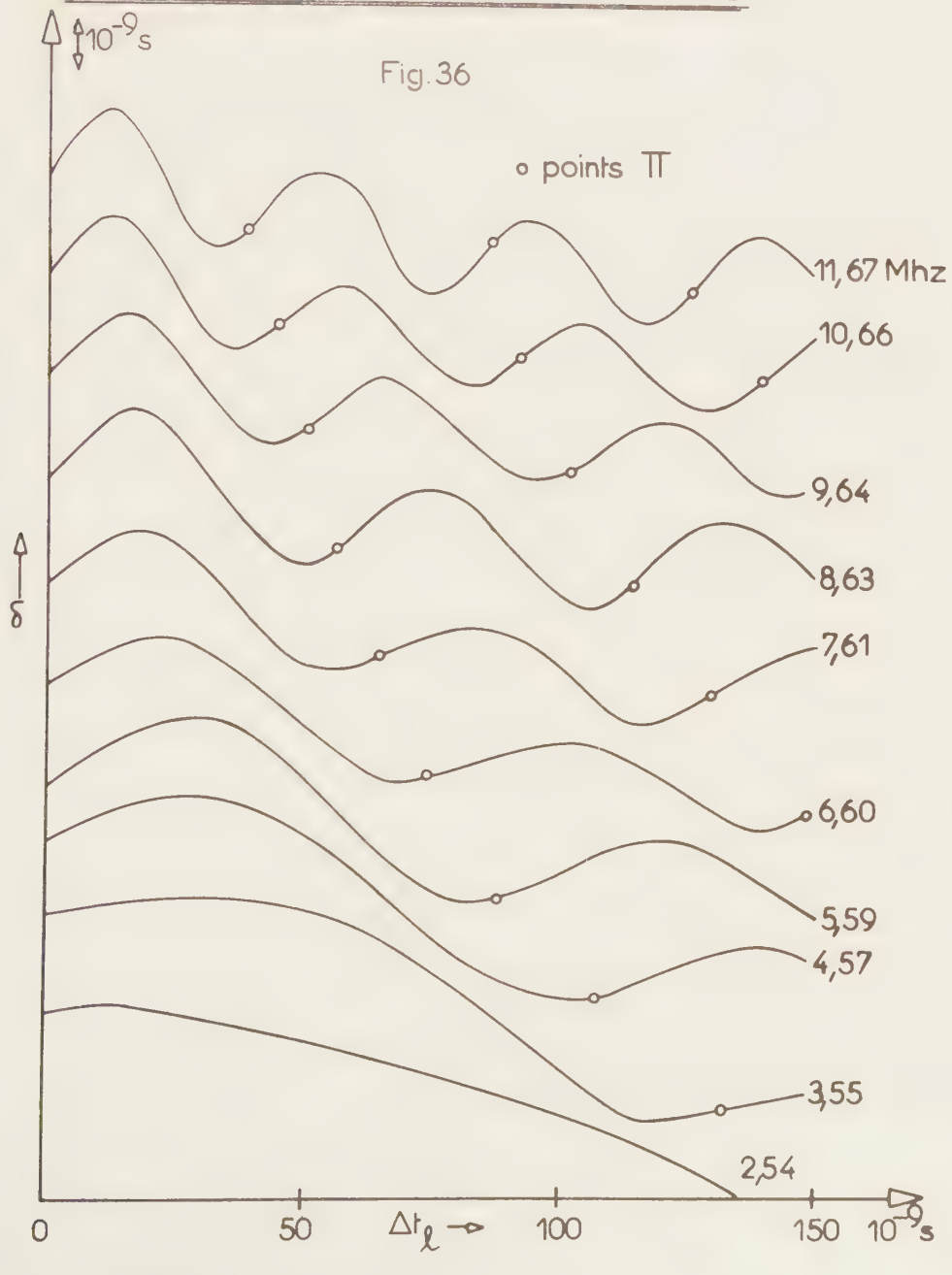
Fig. 35

La ligne à retard à étalonner est placée dans le circuit schématisé par la figure 35. La permutation de câbles de longueur différentes L_1 et L_2 produit un léger décalage des signaux qui peut être compensé par la ligne à retard. Si la différence $L_1 - L_2$ est de deux mètres, le décalage en temps de signaux est d'environ θ = 10 ns.

Appelons Δt_ℓ les valeurs lues sur la ligne à retard et δ l'erreur commise par suite du défaut de linéarité. Il s'agit de déterminer δ en fonction de Δt_ℓ ; décrivons la manière de procéder.

Nous plaçons dans le circuit le câble long et nous réglons la ligne à étalonner au point zéro ; nous annulons la phase grâce à la ligne à retard de la voie A. (Rappelons que cette dernière opération consiste à la mise en phase des deux signaux par l'emploi d'un oscillographe muni d'un tiroir permettant de faire la soustraction des deux signaux). Permutons les câbles et annulons la phase grâce à la ligne à retard à étalonner. Nous obtenons ainsi une valeur Δt_ℓ^1 correspondant au déphasage introduit par deux mètres de câble. Plaçons à nouveau le câble long dans le circuit et annulons la phase par la ligne à retard A. Permuttons ensuite les câbles et annulons la phase grâce à la ligne à retard variable. Nous obtenons ainsi une valeur Δt_ℓ^2 correspon-

ETALONNAGE DE LA LIGNE A RETARD



dant au déphasage introduit par quatre mètres de câbles, etc.

Nous pouvons déterminer certains points de la courbe δ en fonction de Δt_ℓ^n, ce qui permet de calculer pour chaque fréquence, la valeur précise de θ . Il suffit de régler le déphasage sur des multiples de π radians ; cette augmentation de phase, liée à la fréquence, est connue avec précision. Nous appellerons les points ainsi obtenus "points π ".

Soit θ_1, la valeur estimée en première approximation (par exemple θ_1 = 10 ns si $L_1 - L_2$ = 2m) et soit θ_o, la valeur ajustée grâce à la connaissance des points π.

Nous pouvons donc écrire :

$$\Delta t_\ell^n - \delta_1 = n\,\theta_1$$

De même

$$\Delta t_\ell^n - \delta_o = n\,\theta_o$$

En appliquant ces relations au point π , il vient :

$$\frac{\theta_o}{\theta_1} = \frac{\Delta t_\ell(\pi) - \delta_o(\pi)}{\Delta t_\ell(\pi) - \delta_1(\pi)}$$

ou encore d'après ce qui précède

$$\delta_o = \delta_1 + n\,\theta_1\,\frac{\delta_o(\pi) - \delta_1(\pi)}{\Delta t_\ell(\pi) - \delta_1(\pi)}$$

Cette dernière formule permet de tracer les courbes d'étalonnage.

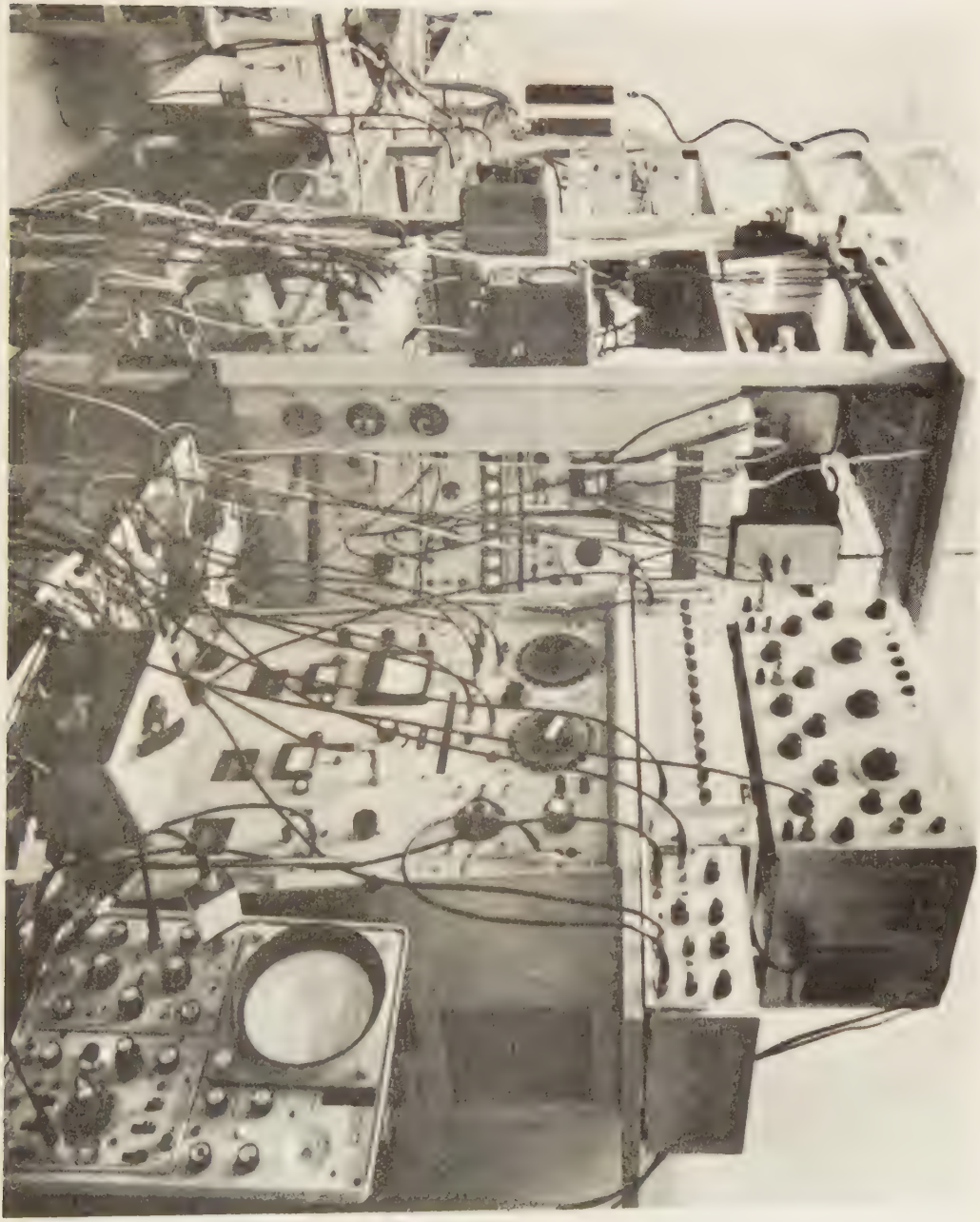
A titre d'exemple la figure 36 représente les variations de δ en fonction de Δt_ℓ pour une ligne à retard N7 de retard nominal 150 ns. Les points π ne peuvent donc plus être obtenus expérimentalement pour des fréquences inférieures à 3,33 MHz. Il est possible d'extrapoler les valeurs de θ pour les fréquences basses d'après celles obtenues aux plus hautes fréquences; d'après la constatation : la variation de θ en fonction de la fréquence admet une asymptote basse fréquence.

En conclusion la méthode précédente permet un étalonnage, par rapport à la seconde internationale, de lignes à retard avec une précision de l'ordre de $\mp$ 0,5% même lorsque l'adaptation d'impédance est approximative.

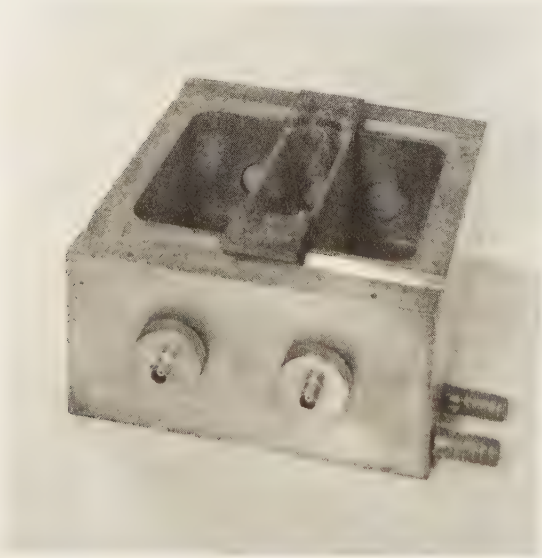
Il est possible d'obtenir une meilleure précision que celle indiquée en reprenant l'étalonnage avec des câbles coaxiaux dont la différence des longueurs est de quatre ou huit mètres et d'atteindre une précision effective de l'ordre de $\pm$ 0,1°.

Une telle précision n'est pas reproductible à long terme et n'a été employée que pour les mesures très précises (cf. ILc).

ANNEXE V. Photographies et oscillogrammes

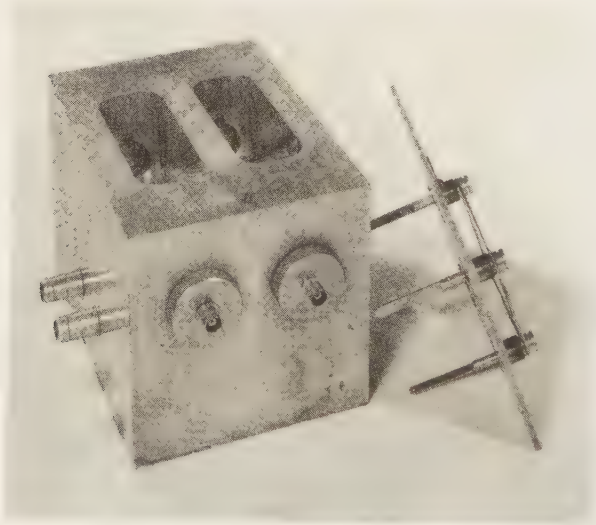


N°1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental.

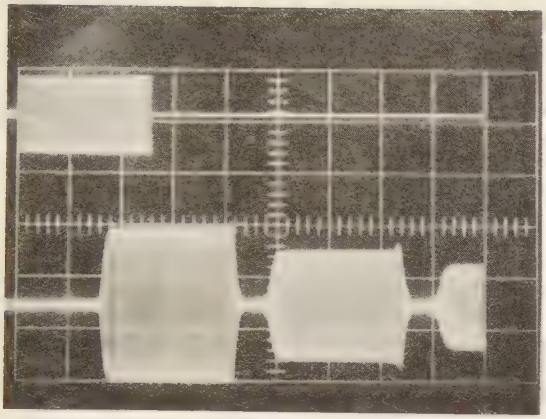


N°2. Cellule et cuvette de mesure de la première méthode

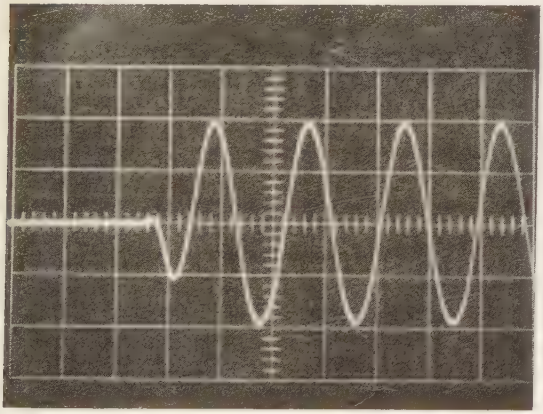
N°3. Cuvette de mesure transparente aux ultra-sons.



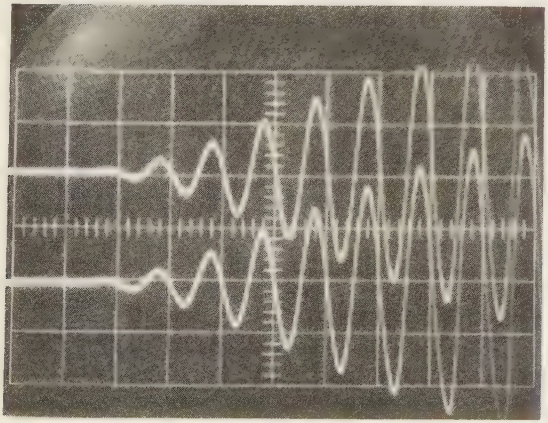
N°4. Cellule de mesure de la deuxième méthode.



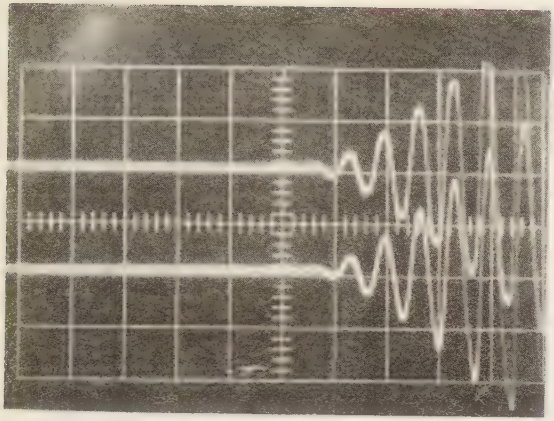
N° 1 - Signal électrique (au-dessus) et signal acoustique correspondant, provenant d'une cellule équipée de transducteurs, de fréquence fondamentale de 3 MHz excités sur leur fréquence de résonance. Echelle du balayage : 50 µs/division.



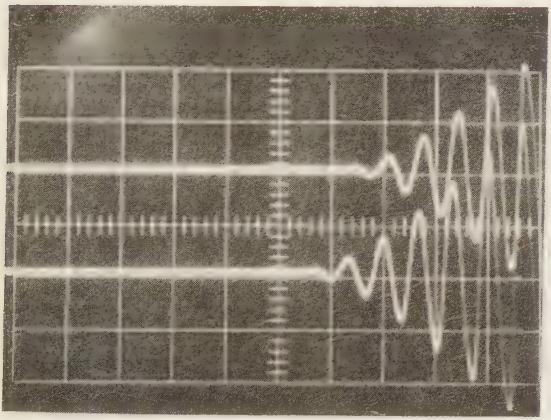
N° 2 - Front d'un signal électrique de 1 MHz. Echelles: 0,5 Volt/division et 0,5 µs/division.



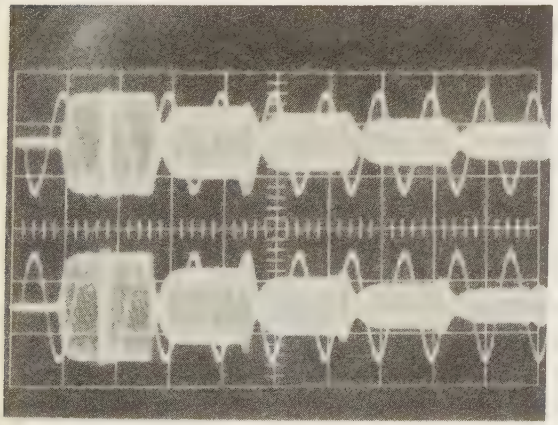
N° 3 - Front des signaux acoustiques provenant d'une cellule équipée de transducteurs de fréquence fondamentale de 1 MHz. Les deux signaux acoustiques, de fréquence 1 MHz sont en phase. Echelles : 0,02 Volt/division et 1 µs/division.



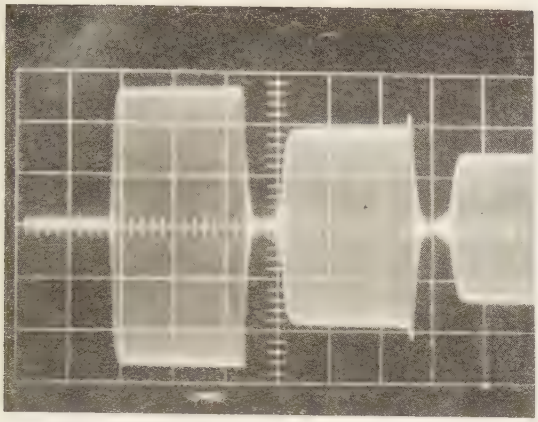
N° 4 - Même cellule et mêmes échelles que pour l'oscillogramme N°3. Les deux signaux acoustiques, de fréquence 3 MHz, sont en phase. Echelles : 0,02 Volt/division et 0,5µs/division.



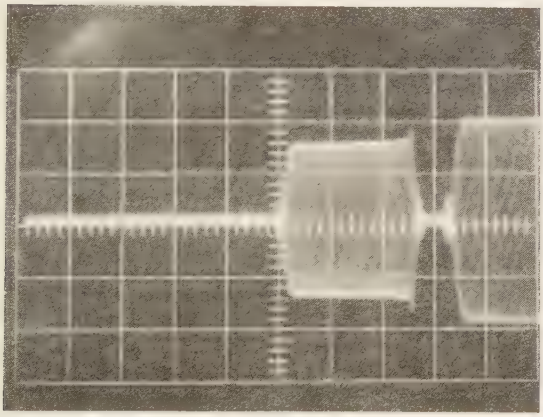
N° 5 - Oscillogramme identique au N°4 montrant les deux signaux acoustiques décalés de 400 µs (ce qui correspond à environ 780 cm/s de différence de vitesse de propagation du son).



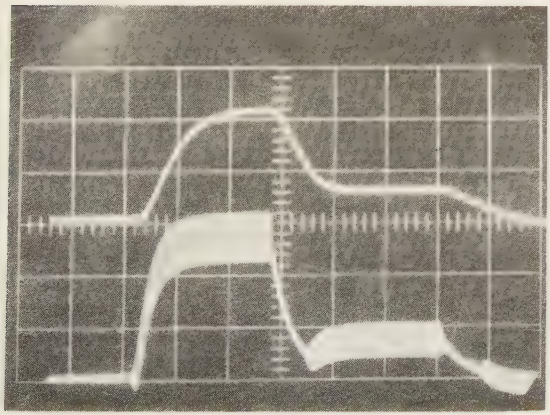
N° 6 - Signaux acoustiques de 1 MHz provenant d'une cellule garnie de transducteurs de 1 MHz. Echelles : 0,2 Volt/division et 100 µs/division.



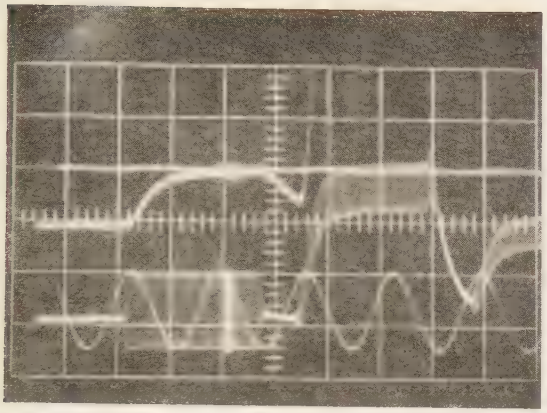
N° 7 - Signal acoustique identique a celui de l'oscillogramme N°1. Echelles: 0,05 Volt/division et 50 µs/division.



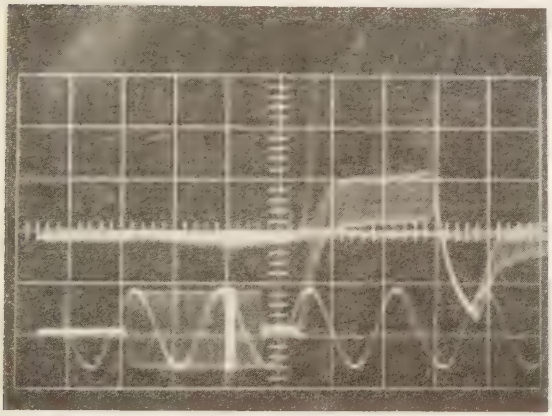
N° 8 - Deux signaux A et B identiques à celui de l'oscillogramme N°7, opposés en phase et d'amplitude égale, apparaissent sous forme de leur différence (A-B) sur l'oscilloscope. Cette opération est appelée "comparaison en phase" des signaux. A la place du signal acoustique apparaît le bruit de fond provenant de leur différence.



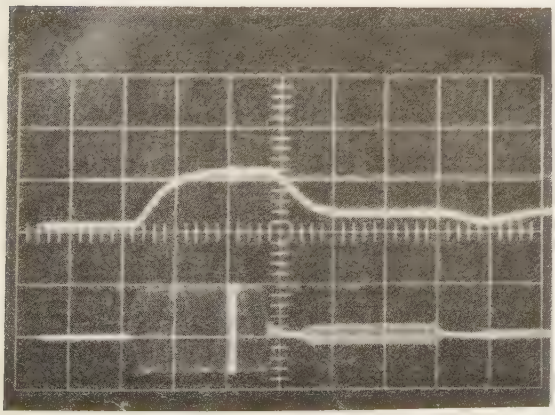
N° 9 - Détection synchrone réalisée sur deux signaux acoustiques identiques à celui de l'oscillogramme N°7. Echelles : 0,05 Volt/division pour le signal A; 0,005 Volt/division pour le signal B. Le signal B est celui issu directement de la sortie X du mélangeur N_{15} et le signal A correspond au même signal après passage dans un filtre passe bas et amplification (cf. figure 10).



N° 10 - Cet oscillogramme est identique au précédent. L'échelle des amplitudes est 0,005 Volt/division sur les deux voies de l'oscilloscope. Le balayage délayé (correspondant à la partie apparaissant en surbrillance) est de 0,2 µs/division. Les deux signaux acoustiques sont décalés en temps de 12.10^{-10} secondes.



N° 11 - Même oscillogramme qu'en 10. On réalise le zéro de la comparaison en phase. (En réalité les signaux sont déphasés de 90° contrairement à la "comparaison en phase" réalisée sur l'oscillogramme N°8 où les deux signaux acoustiques sont déphasés de 180°).



N° 12 - Détection synchrone réalisée sur deux signaux acoustiques de 9 MHz. Les échelles sont les mêmes que pour l'oscillogramme N°11. Une division pour l'image du dessus correspond à un décalage en temps de 2.10^{-10} secondes. Une différence de temps de transit de 2.10^{-11} secondes est mesurable (cette différence correspond à une différence de vitesse de 0,4 mm/s environ).